

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001543

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-087745
Filing date: 24 March 2004 (24.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2005/001543

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 4 日
Date of Application:

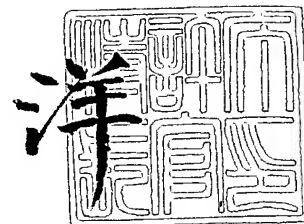
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 8 7 7 4 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 8 7 7 4 5]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 5 - 3 0 1 8 2 4 9

【書類名】 特許願
【整理番号】 PF04314277
【提出日】 平成16年 3月24日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 G03C 1/16
G03C 7/00
G03C 1/035
G03D 3/08
G03B 27/00
G02B 26/10

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 高田 勝之

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式
会社内
【氏名】 大野 剛久

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100076439
【弁理士】
【氏名又は名称】 飯田 敏三

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 016458
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9800119

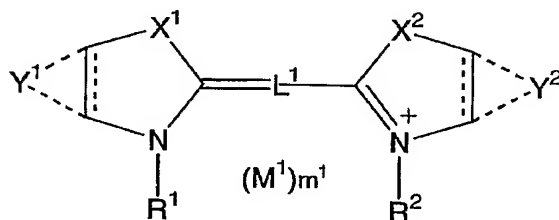
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

像露光用搬送ローラにハードローラを用い、副走査搬送速度が90mm/sec以上で、水平搬送時に該走査露光が行われた後、発色現像を開始する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が支持体に、それぞれ少なくとも一層のイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン色素形成赤感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該青感光性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子が塩化銀含有率90モル%以上で、下記一般式 (I) で表される少なくとも一種の色素によって分光増感されていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化 1】

一般式 (I)



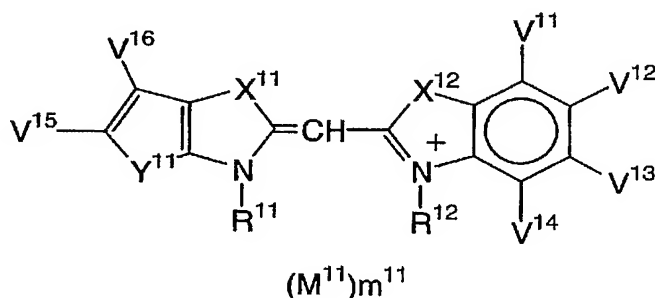
一般式 (I) 中、 X^1 および X^2 は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子または炭素原子を表す。 Y^1 は他の 5～6 員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいフラン環、ピロール環、チオフェン環またはベンゼン環を表す。 Y^2 はベンゼン環または 5～6 員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の 5～6 員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。なお、 Y^1 および Y^2 が縮環している 2 つの炭素原子の間の結合は、1 重結合であっても 2 重結合であってもよい。 R^1 および R^2 の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。 L^1 はメチン基を表す。 M^1 は対イオンを表し、 m^1 は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数を表す。

【請求項 2】

前記一般式 (I) で表される色素が下記一般式 (II) または (III) で表される色素であることを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化 2】

一般式 (II)

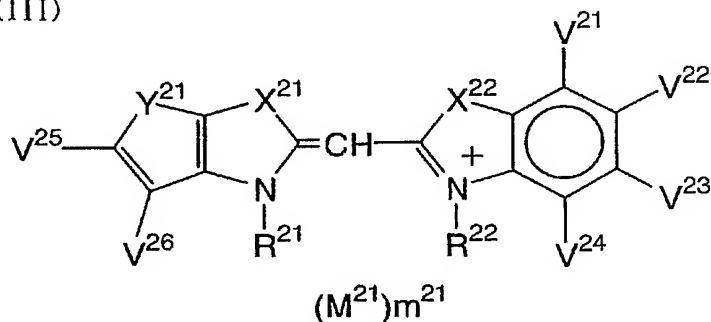


一般式 (II) 中、 Y^{11} は酸素原子、硫黄原子または $N-R^{13}$ を表し、 R^{13} は水素原子またはアルキル基を表す。 V^{15} および V^{16} は各々独立に、水素原子または 1 価の置換基を表す。 X^{11} および X^{12} は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{11} および R^{12} の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。 V^{11} 、 V^{12} 、 V^{13} および V^{14} は各々独立に、水素原子または 1 価の置換基を表す。 M^{11} は対イオンを表し、 m^{11} は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上

の数を表す。

【化3】

一般式 (III)



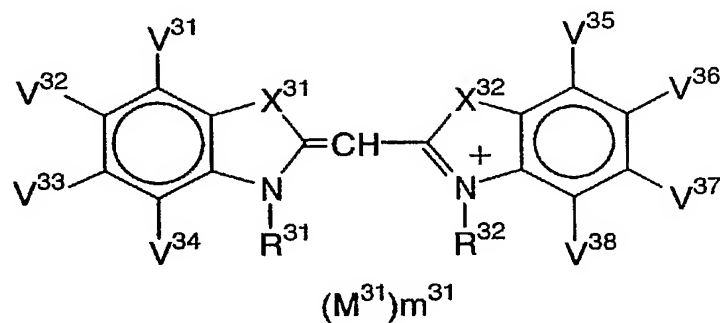
一般式 (III) 中、 Y^{21} は酸素原子、硫黄原子または $N-R^{23}$ を表し、 R^{23} は水素原子またはアルキル基を表す。 V^{25} および V^{26} は各々独立に、水素原子または 1 価の置換基を表す。 X^{21} および X^{22} は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{21} および R^{22} の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。 V^{21} 、 V^{22} 、 V^{23} および V^{24} は水素原子または 1 価の置換基を表す。 M^{21} は対イオンを表し、 m^{21} は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数を表す。

【請求項 3】

前記一般式 (I) で表される色素が下記一般式 (IV) で表される色素であることを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化 4】

一般式 (IV)

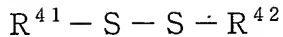


一般式 (IV) 中、 X^{31} および X^{32} は酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{31} および R^{32} の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。 V^{31} 、 V^{32} 、 V^{33} 、 V^{34} 、 V^{35} 、 V^{36} 、 V^{37} および V^{38} は各々独立に、水素原子または 1 価の置換基を表し、隣接する 2 つの置換基が互いに連結して縮合環を形成してもよい。 M^{31} は対イオンを表し、 m^{31} は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数を表す。

【請求項 4】

像露光用搬送ローラにハードローラを用い、副走査搬送速度が 90 mm/sec 以上で、水平搬送時に該走査露光が行われた後、発色現象を開始する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が支持体に、それぞれ少なくとも一層のイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン色素形成赤感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該青感光性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子が塩化銀含有率 90 モル% 以上で、無機硫黄あるいは下記一般式 (Z) で表される少なくとも一種を含有したハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (Z)



一般式 (Z) 中、 R^{41} と R^{42} は各々独立に、脂肪族基または芳香族基を表す。ここで R^{41} と R^{42} は互いに結合して環を形成しても良い。

【請求項 5】

支持体上にそれぞれ少なくとも一層のイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン色素形成赤感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に、像露光用搬送ローラ対により搬送しつつ走査露光を行った後、発色現像を開始することによって画像を形成する画像形成方法であって、走査露光時の該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の副走査搬送速度が 90 mm/sec 以上で、水平搬送時に該走査露光が行われ、該像露光用搬送ローラがハードローラからなり、さらに該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀乳剤が塩化銀含有率 90 モル% 以上で、かつ前記一般式 (I) で表される少なくとも一種の色素によって分光増感されていることを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項 6】

前記一般式 (I) で表される色素が前記一般式 (II) または (III) で表される色素であることを特徴とする請求項 5 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 7】

前記一般式 (I) で表される色素が前記一般式 (IV) で表される色素であることを特徴とする請求項 5 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 8】

支持体上にそれぞれ少なくとも一層のイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン色素形成赤感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に、像露光用搬送ローラ対により搬送しつつ走査露光を行った後、発色現像を開始することによって画像を形成する画像形成方法であって、走査露光時の該感光材料の副走査搬送速度が 90 mm/sec 以上で、水平搬送時に該走査露光が行われ、該像露光用搬送ローラがハードローラからなり、さらに該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀乳剤が塩化銀含有率 90 モル% 以上で、無機硫黄あるいは前記一般式 (Z) で表される少なくとも一種を含んでいることを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項 9】

前記ハードローラが、金属軸に樹脂ビーズが含有されたウレタンコートを施して形成されたものであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 10】

前記ハードローラが、金属軸に樹脂ビーズが含有されたウレタンコートを施して形成されたものであることを特徴とする請求項 5～8 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ハロゲン化銀写真カラー感光材料および画像形成方法に関し、特にカラープリントに適したハロゲン化銀写真カラー感光材料および画像形成方法に関し、詳しくは短時間で大量のプリントを作成することができ、かつプリントの欠陥の少ない高品質プリントが可能なハロゲン化銀写真カラー感光材料および画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

写真処理サービス業界においては、カラーネガ、リバーサル感光材料ならびに近年はデジタルカメラ等からカラープリントを得るためのカラープリントシステムが、プリント現像処理を専門に行うラボばかりでなく写真店等で広く普及してきている。このカラープリントシステムの露光方法は、カラーネガ等のフィルムの投影光をカラーペーパーに入射して感光材料を面露光する、いわゆる直接（アナログ）露光方式から、デジタルカメラからカラープリントを得ることのできるデジタル露光を利用する焼付装置に主流が移行しつつある。フィルムに記録された画像においても、光電的に読み取りその情報をデジタル信号化し画像処理を施した後に、この画像データに応じて変調した記録光によって走査露光して画像を記録するデジタル露光方式が普及されつつある。

【0 0 0 3】

一方、カラープリント方式としては、インクジェット方式、昇華型方式、カラーゼログラフィー等の技術がそれぞれ進歩し、写真画質を謳うなど、カラープリント方式として認知されつつある。これらの中でカラー印画紙を用いたレーザー走査露光によるデジタル露光方式の特徴は、高画質、高生産性、そして画像の高堅牢性にあり、これらの特徴を更に伸ばし、より高品質の写真をより簡単にしかもより安価に提供することが望まれている。特にカラー印画紙の露光から処理終了までを迅速に行えるようにすると、店頭でデジタルカメラの記録媒体を受け取ってから数分程度の短時間内に高画質プリントを返却できるようになりカラープリントの優位性は益々高まる。

【0 0 0 4】

カラー印画紙の露光から処理終了までを迅速に行えるようにする検討は、従来から様々な観点でなされている。例えば、カラー印画紙に用いられるハロゲン化銀乳剤は、迅速処理性の要請から、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤が用いられている。高塩化銀乳剤は、現像進行が早く、現像処理時に Br^- イオンや I^- イオンのような現像抑制物質を出さず、現像液中に蓄積しないために処理要因変動に対しても安定である。特許文献 1 には水洗工程の短縮化を目的として、残色の少ない増感色素が開示されている。このような迅速化は、単位時間当たりのプリント生産性も向上し、極めて重要である。

【0 0 0 5】

また、これらのカラープリントシステムにおいては、感光材料はロール状に巻かれた状態で感光材料収納用遮光マガジンに装填されており、露光および現像の際にマガジンから引き出されて搬送される。従来、感光材料はロール形態のまま途中で切断されることなく露光および現像処理が行われ、現像処理後に所望の長さに切断し、1枚ごとのプリントを得るという方式、いわゆるロール搬送によりカラーペーパーが作製されたが、プリント1枚ごとの境界を明示するためのコマ情報を形成する必要がありその部分が無駄になり、生産性を落とすという難点があった。

【0 0 0 6】

そのため最近では感光材料を予めプリント1枚相当サイズに切断してシート状にしてから画像データに応じて変調した光ビームを主走査方向に偏向すると共に、主走査方向と直交する副走査方向に印画紙を搬送し、更にシート状態のまま現像処理を行うシート搬送方法を採用したカラープリントシステムが実用化されている。しかし、この搬送方法においては、搬送中に様々な要因によって振動が生じ、この振動が印画紙の露光部位に伝達する

ことによって、露光ムラを生ずる問題があった。例えば露光部において印画紙を支持するフラッタガイドと露光部前の搬送ガイドとの段差部分を印画紙の先端あるいは後端が通過することによって、あるいはフラッタガイドから突出した搬送ローラを印画紙が乗り越える動作によって印画紙の露光部位に振動が伝達されたり、負荷変動を生じ、露光ムラを生ずる。

【0007】

そのため、特許文献2では、搬送ローラ対を変形の少ない金属ローラを採用し、搬送性を良くするために表面にゴム層を設けた特殊な金属ハードローラを使用し、ニップ位置を突出させて配置することによって、感光材料の振動を制御し露光ムラの無い良好な画像形成法を開示している。この場合、感光材料は搬送ローラ対と搬送ガイドによって露光位置に案内され、露光位置近傍において露光位置を挟んだ二点で搬送ローラ対にニップされることによって印画紙を固定し、平面性を確保して画像記録している。

【0008】

しかし、上記シート搬送方式で露光ムラを改良したハードローラを使用した場合、迅速化の目的で、露光時の副走査速度を速度を上げていくと、ハードローラの通過近傍に筋状のムラが、発生する場合があることが判明した。本発明者が鋭意検討を重ねた結果、圧力による乳剤への直接的ダメージに起因する圧力増感と推定し、色々な感光材料をテストしたが特に圧力耐性が弱いとされるテスト水準にのみに発生する現象では無いことが分かった。更に、この筋ムラは、高温低湿環境下で保存された感光材料を露光処理した場合に、顕著に発生することが明らかになり、感光材料の保存履歴による経時変化とローラ搬送時の感光材料へのダメージに起因する現象であることが分かった。

【0009】

工場から出荷された感光材料保管は、冷蔵されていることが好ましいが、実情は冷蔵ではない場所で放置されることも多く、地域によっては高温高湿環境にさらされることもしばしばある。カラープリントシステムとしても迅速型を含め多様化している中であって、あらゆる環境でも、生産性を高めたシート状高速搬送型のカラープリントシステムが従来と変らぬ品質が求められている。

【0010】

特許文献1には、特定のモノメチン色素で分光増感することで、圧力耐性に優れた乳剤が得られることが開示されているが、これらの公知技術には、感光材料の保存経時変動における写真性能変化についてはなんら論じられていない。

【0011】

特許文献3には、特定のジスルフィド化合物により、露光時の温度変動に対する写真性能変化の安定性を改良できることが開示されているが、これらの公知技術には、感光材料の保存経時変動における写真性能変化についてはなんら論じられていない。

【0012】

【特許文献1】特開平2002-23295公報

【特許文献2】特開平2003-212384公報

【特許文献3】特開平2001-166411公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明が解決しようとする課題は、高画質で迅速かつ生産性の高い画像形成が可能なハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法、特にカラープリントに適したハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法を提供することである。特に、短時間で大量のプリントを作成することができ、かつプリントの欠陥の少ない高品質プリントが可能で、ハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法を提供することである。さらには、連続処理時の感度変動の少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料及び画像形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者等は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料、特にレーザー走査露光用カラー印画紙およびそれを用いた画像形成方法において、更に高画質化、出力の迅速化、生産性の高能力化を図るために、高密度かつ高速度露光および発色現像時間短縮の検討を鋭意進めた。しかしながら、このような画像形成方法においては、従来のカラー印画紙を用いるとプリントに筋ムラが発生する場合があるという問題が明らかになった。更に解析を進めた結果、この筋ムラは露光前の像露光用搬送ローラで発生していることが判明し、特に感光材料が高温高湿条件下に保存された感光材料である場合に発生頻度が高くなることが判明した。本発明者等は、この問題を解決するために様々な検討を行い、カラー印画紙に用いるハロゲン化銀乳剤に特定の増感色素を用い分光増感すること、あるいは無機硫黄または特定の化合物を含有することによって、筋ムラ発生を無くすることができることを見出し、本発明に至った。

すなわち、前記課題を解決するための手段は、以下の手段である。

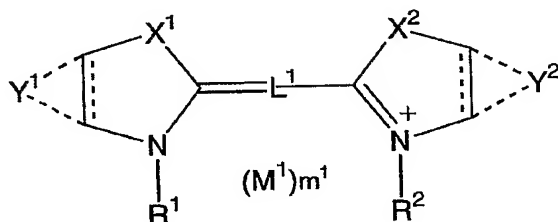
【0015】

(1) 像露光用搬送ローラにハードローラを用い、副走査搬送速度が90mm/sec以上で、水平搬送時に該走査露光が行われた後、発色現像を開始する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が支持体に、それぞれ少なくとも一層のイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン色素形成赤感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該青感光性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子が塩化銀含有率90モル%以上で、下記一般式(I)で表される少なくとも一種の色素によって分光増感されていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0016】

【化1】

一般式(I)



【0017】

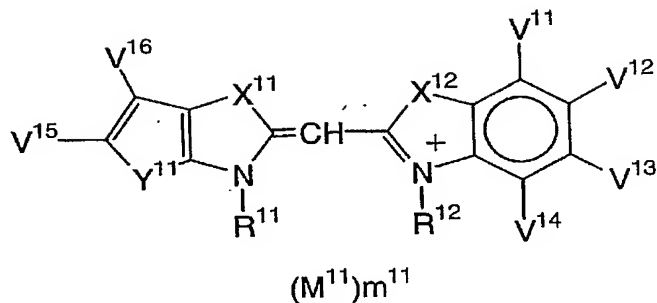
一般式(I)中、X¹およびX²は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子または炭素原子を表す。Y¹は他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいフラン環、ピロール環、チオフェン環またはベンゼン環を表す。Y²はベンゼン環または5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。なお、Y¹およびY²が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよい。R¹およびR²の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。L¹はメチン基を表す。M¹は対イオンを表し、m¹は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

(2) 前記一般式(I)で表される色素が下記一般式(II)または(III)で表される色素であることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0018】

【化2】

一般式 (II)



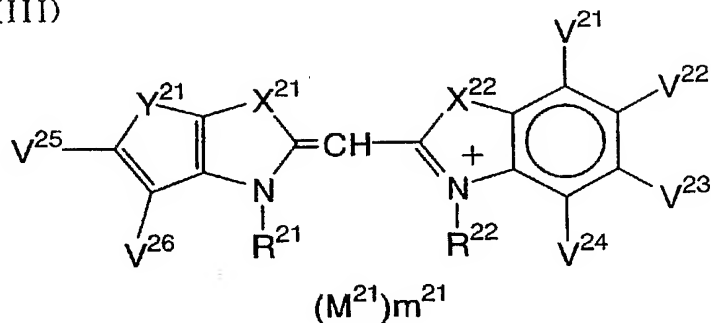
【0019】

一般式 (II) 中、 Y^{11} は酸素原子、硫黄原子または $N-R^{13}$ を表し、 R^{13} は水素原子またはアルキル基を表す。 V^{15} および V^{16} は各々独立に、水素原子または 1 価の置換基を表す。 X^{11} および X^{12} は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{11} および R^{12} の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。 V^{11} 、 V^{12} 、 V^{13} および V^{14} は各々独立に、水素原子または 1 価の置換基を表す。 M^{11} は対イオンを表し、 m^{11} は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数を表す。

【0020】

【化3】

一般式 (III)



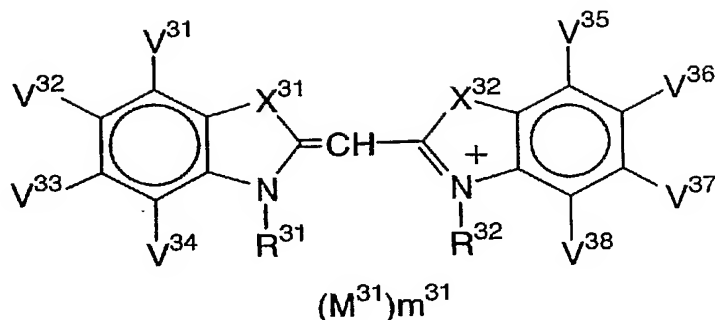
【0021】

一般式 (III) 中、 Y^{21} は酸素原子、硫黄原子または $N-R^{23}$ を表し、 R^{23} は水素原子またはアルキル基を表す。 V^{25} および V^{26} は各々独立に、水素原子または 1 価の置換基を表す。 X^{21} および X^{22} は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{21} および R^{22} の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。 V^{21} 、 V^{22} 、 V^{23} および V^{24} は水素原子または 1 価の置換基を表す。 M^{21} は対イオンを表し、 m^{21} は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数を表す。

(3) 前記一般式 (I) で表される色素が下記一般式 (IV) で表される色素であることを特徴とする (1) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0022】

【化 4】
一般式 (IV)

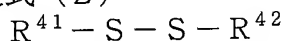


【0023】

一般式 (IV) 中、X³¹ および X³² は酸素原子または硫黄原子を表す。R³¹ および R³² の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。V³¹、V³²、V³³、V³⁴、V³⁵、V³⁶、V³⁷ および V³⁸ は各々独立に、水素原子または 1 価の置換基を表し、隣接する 2 つの置換基が互いに連結して縮合環を形成してもよい。M³¹ は対イオンを表し、m³¹ は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数を表す。

(4) 像露光用搬送ローラにハードローラを用い、副走査搬送速度が 90 mm/sec 以上で、水平搬送時に該走査露光が行われた後、発色現像を開始する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が支持体に、それぞれ少なくとも一層のイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン色素形成赤感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該青感光性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子が塩化銀含有率 90 モル% 以上で、無機硫黄あるいは下記一般式 (Z) で表される少なくとも一種を含有していることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (Z)



一般式 (Z) 中、R⁴¹ と R⁴² は各々独立に、脂肪族基または芳香族基を表す。ここで R⁴¹ と R⁴² は互いに結合して環を形成しても良い。

(5) 支持体上にそれぞれ少なくとも一層のイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン色素形成赤感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に、像露光用搬送ローラ対により搬送しつつ走査露光を行った後、発色現像を開始することによって画像を形成する画像形成方法であって、走査露光時の該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の副走査搬送速度が 90 mm/sec 以上で、水平搬送時に該走査露光が行われ、該像露光用搬送ローラがハードローラからなり、さらに該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の青感光性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀乳剤が塩化銀含有率 90 モル% 以上で、かつ前記一般式 (I) で表される少なくとも一種の色素によって分光増感されていることを特徴とするカラー画像形成方法。

(6) 前記一般式 (I) で表される色素が前記一般式 (II) または (III) で表される色素であることを特徴とする (5) に記載のカラー画像形成方法。

(7) 前記一般式 (I) で表される色素が前記一般式 (IV) で表される色素であることを特徴とする (5) に記載のカラー画像形成方法。

(8) 支持体上にそれぞれ少なくとも一層のイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン色素形成赤感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に、像露光用搬送ローラ対により搬送しつつ走査露光を行った後、発色現像を開始することによって画像を形成する画像形成方法であって、走査露光時の該感光材料の副走査搬送速度が 90 mm/sec

以上で、水平搬送時に該走査露光が行われ、該像露光用搬送ローラがハードローラからなり、さらに該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の青感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀乳剤が塩化銀含有率90モル%以上で、無機硫黄あるいは前記一般式(Z)で表される少なくとも一種を含んでいることを特徴とするカラー画像形成方法。

(9) 前記ハードローラが、金属軸に樹脂ビーズが含有されたウレタンコートを実施して形成されたものであることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(10) 前記ハードローラが、金属軸に樹脂ビーズが含有されたウレタンコートを実施して形成されたものであることを特徴とする(5)～(8)のいずれか1項に記載のカラー画像形成方法。

【発明の効果】

【0024】

本発明のハロゲン化銀写真カラー感光材料によれば、高画質で迅速かつ生産性の高い画像形成が可能であり、特にカラープリントに適する。

本発明のハロゲン化銀写真カラー感光材料を用いた画像形成方法は、短時間で大量のプリントを作成することができ、かつプリントの欠陥の少ない高品質プリントが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下に、本発明について詳細に説明する。

〔画像形成法〕

まず、本発明に関わる画像形成法について説明する。

本発明の画像形成方法は、像露光用搬送ローラにハードローラを用い、副走査搬送速度が90mm/sec以上で、水平搬送時に該走査露光が行われた後、発色現像を開始することに特徴がある。ここで、副走査とは、走査露光する主走査に対して垂直方向に感光材料を搬送し、感光材料に2次元的に露光を与えるための搬送である。像露光用搬送ローラとは、感光材料を副走査方向に搬送する駆動ローラを指し、挟持力を付与するニップローラと対になり（まとめて副走査ローラ対とも言う）感光材料を搬送する。ハードローラとは、金属ローラ表面に特殊コーティングを施したローラを指す。

以下に、感光材料を露光処理する画像形成装置の例を具体的に示す。

【0026】

本発明において、感光材料を露光処理する画像形成装置としては、例えば図1に示すものである。

まず、副走査ローラ対について説明する。

副走査ローラ対は像露光用搬送ローラ（駆動ローラ）と、ニップローラからなり、図1の46、48を指す。該副走査ローラ（シート体に駆動力を付与する駆動ローラ）には特殊コーティングを施したハードローラを用い、挟持力を付与するニップローラには軸剛性とゴム硬度を所定の値としたゴムローラから構成される。

駆動ローラは、金属軸表面に樹脂ビーズを含有したウレタンコート処理を施すことによって形成されるハードローラである。金属軸に処理を施すことにより、ローラ表面の変形を防止して高精度の副走査搬送を可能とするだけでなく、ローラ表面を平滑面に保つことによりシート体へのキズやニップローラの摩耗を抑制することができる。また駆動ローラ自体の表面の耐久性を上げる為にウレタンコートには樹脂ビーズを含有することが好ましい。ウレタンコートに含有する樹脂ビーズはビーズ径5～90μmが好ましく、5～30μmがさらに好ましく、また含有比率は10～40%が好ましい。本発明において、該駆動ローラのウレタンコート層の厚さは20～100μmが好ましく、25～50μmが更に好ましい。なお、コート厚の最小値は選択したビーズ径で決定される。

また、ニップローラは、金属軸にゴム層を設けたゴムローラである。本発明において、該ニップローラ硬度をA35度～A75度（JIS K 6253）にすることが好ましく、更に45～60にすることが好ましい。ゴム硬度が小さくなると駆動ローラとニップロ

ーラの接触負荷が増大するために搬送精度不良が発生し、ゴム硬度が大きくなるとニップローラの着地離間動作の衝撃が大きくなり搬送速度変動が発生する。本発明の硬度に調整できる材質であれば、特に制限は無いが、ゴムの材質としてはEPDM、シリコン、NBR、ウレタン、等が挙げられる。またニップローラ軸の剛性は、ニップ時の変形量を所定の値以下に抑える強さにすることが好ましい。変形量とは、ゴム変形とローラ軸たわみを合わせたもので、シート体厚さの1.5倍以下であることが好ましく、さらには1.0倍以下が好ましい。

【0027】

図1に示す画像形成装置10は、スキャナ12、画像処理装置13、プリンタ14、プロセサ15およびソータ19を有している。プリンタ14は、光ビーム走査露光を利用して感光材料を露光記録する記録装置で、ロール状に巻き回された長尺状の感光材料Aから所定の長さだけ引き出されてカットされたカットシート状の感光材料（以下、シート体ともいう）を露光位置に搬送し、一方、画像処理装置13から供給された画像データに応じて変調した光ビームLを主走査方向に偏向するとともに、主走査方向と直交する副走査方向に感光材料を走査搬送することにより、光ビームLによって感光材料を走査露光して画像を形成するものである。

【0028】

画像形成装置10におけるプリンタ14は、画像処理装置13と接続され、画像処理装置13は、スキャナ12と接続される。一方、プロセサ15は、プリンタ14から搬出された露光済みの感光材料を受け入れるようにプリンタ14に隣接して接続されている。なお、画像形成装置10は、画像形成装置10の全体の動作を制御する制御部（制御手段）34を有する。また、プリンタ14には、シート体を搬送する複数の搬送ローラ対が設けられている。この搬送ローラ対により予め設定された搬送速度（以下、第1の搬送速度ともいう）でシート体が搬送される。

【0029】

スキャナ12は、フィルムに撮影された画像の投影光をCCDセンサ等のイメージセンサで光電的に読み取り、フィルムの画像データ（画像データ信号）を取り込み画像処理装置13に送る。

画像処理装置13は、この画像データに所定の画像処理を施し、画像記録のための画像データ（露光条件）としてプリンタ14に送る。なお、画像処理装置13は、デジタルスチルカメラ等で撮影されて得られた画像データをプリンタ14に送るように構成されてもよい。

プロセサ15は、露光済みの潜像の記録されたシート体（感光材料）に、所定の現像処理および乾燥処理等を施して、シート体をフィルムに撮影された画像が再生されたプリントとする。また、プロセサ15には、シート体を搬送する複数の搬送ローラ対が設けられている。このプロセサ15においても、搬送ローラ対により予め設定された搬送速度（以下、第2の搬送速度ともいう）で搬送され、露光されたシート体には現像処理が施される。

。ソータ19は、現像処理および乾燥処理等が施されたシート体を、例えば、フィルム1本分毎にまとめて集積するものである。

【0030】

露光部26は、画像処理装置13と接続された露光ユニット36と、露光ユニット36から射出される光ビームLでシート体を走査露光する露光位置rを挟むように搬送方向上流側および下流側に設けられ、シート体を所定の速度で搬送して副走査を行う副走査ローラ対46、48と、露光位置rと副走査ローラ対46の間に設けられ、シート体の通過を検出する位置検出センサ50とを有して構成される。

【0031】

露光ユニット36は、例えば、レーザビーム等の光ビームを記録光として用いる公知の光ビーム走査装置であって、シート体の赤（R）露光、緑（G）露光および青（B）露光のそれぞれに対応する光ビームLを射出する光源、およびこの光源から射出された光ビー

ム L を、画像処理装置 13 から供給される画像処理後の画像データに応じて変調する AOM (音響光学変調器) 等の変調手段、変調された光ビーム L を、搬送方向と直交する方向 (主走査方向) に偏向するポリゴンミラー等の光偏向器、主走査方向に偏向された光ビーム L を露光位置 r 上の所定位置に所定のビーム径で結像させる f θ (走査) レンズ光路調整用のミラー等を有して構成される。

【0032】

また、PDP (プラズマディスプレイ) アレイ、ELD (エレクトロルミネセントディスプレイ) アレイ、LED (発光ダイオード) アレイ、LCD (液晶ディスプレイ) アレイ、DMD (デジタルマイクロミラーデバイス、登録商標) アレイおよびレーザアレイ等の搬送方向と直交する主走査方向に延在する各種の発光アレイまたは空間変調素子アレイ等を用いるデジタルの露光手段でもよい。

なお、露光ユニット 36 の露光位置 r で行う光ビーム L の主走査の幅は、シート体の幅に対応するように設定される。露光ユニット 36 の上記動作は、制御部 34 からの制御信号によって制御される。

【0033】

記録光である光ビーム L は主走査方向 (図 1 では、紙面に垂直方向) に偏向され、一方、シート体は副走査ローラ対 46、48 によって搬送されるので、画像データに応じて変調されている光ビーム L によってシート体は 2 次元的に走査露光され、画像が記録される。副走査ローラ対によって搬送される速度が 90 mm/sec 以上の場合に本発明の効果が得られる。

なお、副走査ローラ対 46、48 の代わりに、シート体を露光位置 r に保持しつつ搬送する露光ドラムと、露光位置 r を挟んで露光ドラムに当接する 2 本のニップローラとを用いる走査搬送機構を用いてもよい。少なくとも、シート体の搬送方向と直交する主走査方向に走査記録を行うことにより搬送中のシート体に画像を記録する構成であれば、その構成は、特に限定されるものではない。

【0034】

副走査受部 28 は、露光部 26 での記録中に搬送されて露光部 26 から突出するシート体の先端部を支持する複数のローラ対を備える部位であり、例えば、3 つのローラ対を有する。各ローラ対は、それぞれ駆動ローラと、この駆動ローラに対して自在に移動するニップ解除可能なニップローラとからなる。ローラ対によるシート体の搬送は、副走査ローラ対の搬送速度と同じ速度で行われる。

【0035】

露光記録中にペーパー先端および後端が駆動ローラ部を通過するタイミングにおいては、ニップローラは、駆動ローラに対して離間してシート体をニップしないよう制御される。すなわち、シート体の先端が離間状態にある露光点下流側ローラ対を通過してから露光点下流側ローラ対のニップローラが駆動ローラと接触してシート体をニップして搬送する。また、シート体の後端が露光点上流側のローラ対を通過完了する直前に、露光点上流側ローラ対のニップが解除され、露光点下流側のローラ対でのみシート体をニップして搬送する。これは、シート体の露光記録中に、ニップローラ対がニップ状態のまま、シート体の先端または後端部がローラ部を通過することで微小な振動が発生し、シート体の露光される位置の位置ずれおよび露光ムラが発生することを防止するためである。もちろん、副走査受部 28 の動作は制御部 34 から供給される制御信号によって制御される。

【0036】

本発明において、副走査搬送速度は 90 mm/sec 以上 (好ましくは 90 mm/sec 以上 300 mm/sec 以下) である必要があり、95 mm/sec 以上 200 mm/sec 以下であることが好ましい。ラスタ間隔は 500 μ sec 以下が好ましく、200 μ sec 以上 450 μ sec 以下であることが好ましい。ラスタ間隔とは副走査搬送方向に間欠露光する光ビームの時間間隔である。すなわちある画素が露光されてから副走査搬送方向に隣り合う次の画素が露光されるまでの時間間隔を意味している。

【0037】

次に、本発明に用いられる化合物などについて、詳細に説明する。

まず、本発明で使用する基について説明する。

本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、当該部分はそれ自体が置換されていなくても、一種以上の（可能な最多数までの）置換基で置換されていてもよいことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも含まれる。

【0038】

このような置換基をWとすると、Wで示される置換基としては、いかなるものでも良く、特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（環状アルキル基を含む）、また、アルケニル基（環状アルケニル基を含む）、アルキニル基、も含むこととする。）、アリール基、複素環基（ヘテロ環基と言ってもよい）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル又はアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール又はヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスフォ基（またはホスホノ基とも呼ぶ）、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基、ホスファト基、スルファト基、その他の任意の置換基、が例として挙げられる。

【0039】

さらに詳しくは、Wは、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3～30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル）、ビスシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5～30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5～30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ〔1.2〕ヘプタン-2-イル、ビスシクロ〔2.2.2〕オクタン-3-イル）、さらに環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）はこのような概念のアルキル基を表すが、さらにアルケニル基、アルキニル基も含むこととする。〕、

【0040】

アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3～30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3～30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビスシクロアルケニル基（置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5～30の置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン-1-イル、ビスシクロ〔2.2.2〕オクト-2-エン-4-イル）を包含するものである。〕、アルキニル基（好ましくは、炭素数2～30の置換または無置換のアルキニル基、例えば

、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基) }、

【0041】

アリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、複素環基 (好ましくは 5 または 6 員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の 5 もしくは 6 員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル、なお、1-メチル-2-ピリジニオ、1-メチル-2-キノリニオのようなカチオン性の複素環基でもよい。)、

【0042】

シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基 (好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基 (好ましくは、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、シリルオキシ基 (好ましくは、炭素数 3 ~ 20 のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ)、ヘテロ環オキシ基 (好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基 (好ましくはホルミルオキシ基、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、

【0043】

カルバモイルオキシ基 (好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N, N-ジー n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N- n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基 (好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えば、メトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基 (好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p- n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、アミノ基 (好ましくは、アミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ)、

【0044】

アンモニオ基 (好ましくはアンモニオ基、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキル、アリール、ヘテロ環が置換したアンモニオ基、例えば、トリメチルアンモニオ、トリエチルアンモニオ、ジフェニルメチルアンモニオ)、アシルアミノ基 (好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ- n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、

【0045】

アミノカルボニルアミノ基 (好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換アルコキ

シカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、*t*-ブトキシカルボニルアミノ、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、*N*-メチル-*N*-メトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7~30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、*p*-クロロフェノキシカルボニルアミノ、*m*-(*n*-オクチルオキシ)フェノキシカルボニルアミノ)、

【0046】

スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0~30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、*N*、*N*-ジメチルアミノスルホニルアミノ、*N*-(*n*-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキル又はアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30の置換もしくは無置換のアルカンスルホニルアミノ、炭素数6~30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1~30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、*n*-ヘキサデシルチオ)、

【0047】

アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、*p*-クロロフェニルチオ、*m*-メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2~30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル、*N*-アセチルスルファモイル、*N*-ベンゾイルスルファモイル、*N*-(*N'*-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキル又はアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6~30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、*p*-メチルフェニルスルフィニル)

【0048】

アルキル又はアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6~30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、*p*-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2~30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7~30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4~30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、*p*-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、

【0049】

アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7~30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、*o*-クロロフェノキシカルボニル、*m*-ニトロフェノキシカルボニル、*p*-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1~30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N*、*N*-ジメチルカルバモイル、*N*、*N*-ジー-*n*-オクチルカルバモイル、*N*-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリール又はヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6~30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3~30の置換もしくは無置換のヘ

テロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、

【0050】

イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、

【0051】

ホスフォ基、シリル基(好ましくは、炭素数3~30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)、ヒドラジノ基(好ましくは炭素数0~30の置換もしくは無置換のヒドラジノ基、例えば、トリメチルヒドラジノ)、ウレイド基(好ましくは炭素数0~30の置換もしくは無置換のウレイド基、例えばN, N-ジメチルウレイド)、を表わす。

【0052】

また、2つのWが共同して環(芳香族、または非芳香族の炭化水素環、または複素環。これらは、さらに組み合わされて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフエン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフエン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環、フェナジン環、が挙げられる。)が縮合した構造をとることもできる。

【0053】

上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていてもよい。そのような置換基の例としては、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基(スルホンカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基)、 $-\text{CONHCO}-$ 基(カルボニルカルバモイル基)、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基(スルフォニルスルファモイル基)、が挙げられる。

より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホニル基(例えば、アセチルアミノスルホニル)、アリールカルボニルアミノスルホニル基(例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基)、アルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル)、アリールスルホニルアミノカルボニル基(例えば、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル)が挙げられる。

【0054】

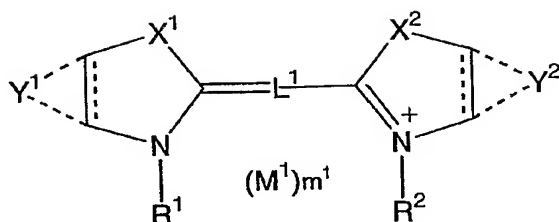
次に、本発明で使用される増感色素について詳細に説明する。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、下記一般式(I)で表わされる増感色素で分光増感されている。

【0055】

【化5】

一般式 (I)



【0056】

一般式 (I) 中、 X^1 および X^2 は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子または炭素原子を表す。 Y^1 は他の 5～6 員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいフラン環、ピロール環、チオフェン環またはベンゼン環を表す。 Y^2 はベンゼン環または 5～6 員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の 5～6 員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。なお、 Y^1 および Y^2 が縮環している 2 つの炭素原子の間の結合は、1 重結合であっても 2 重結合であってもよい。 R^1 および R^2 の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。 L^1 はメチン基を表す。 M^1 は対イオンを表し、 m^1 は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数を表す。

【0057】

以下に本発明の一般式 (I) で表される増感色素について詳しく説明する。

X^1 および X^2 は各々独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子、炭素原子を表す。窒素原子は好ましくは $-N(R_x)-$ 、炭素原子は好ましくは $-C(R_y)(R_z)-$ で表すことができ、 R_x 、 R_y および R_z は各々独立に水素原子、または 1 価の置換基 (例えば、前述の W) であり、これらは好ましくは前述の W で説明したのと同様なアルキル基、アリール基、または複素環基であり、さらに好ましくはアルキル基である。 X^1 および X^2 として、好ましくは酸素原子、硫黄原子、窒素原子であり、さらに好ましくは酸素原子、硫黄原子である。

【0058】

Y^1 は他の 5～6 員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいフラン環、ピロール環、チオフェン環、またはベンゼン環を表す。なお、 Y^1 が縮環している 2 つの炭素原子の間の結合は、1 重結合であっても 2 重結合であってもよいが、好ましくは 2 重結合である。 Y^1 はさらに他の 5～6 員の炭素環または複素環と縮合環 (例えばベンゾフラン環、インドール環、ベンゾチオフェン環、ナフタレン環) を形成することもできる。 Y^1 は好ましくはチオフェン環である。 Y^1 の置換基としてはいずれでもよいが、例えば前述の W が挙げられる。好ましくは、アルキル基 (例えばメチル)、アリール基 (例えばフェニル)、芳香族複素環基 (例えば 1-ピロリル)、アルコキシ基 (例えばメトキシ)、アルキルチオ基 (例えばメチルチオ)、シアノ基、アシル基 (例えばアセチル)、アルコキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボニル)、ハロゲン原子 (例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素) であり、さらに好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。特に Y^1 がチオフェン環の場合は無置換またはハロゲン置換基を有していることが好ましく、置換基は好ましくは塩素または臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。

【0059】

Y^2 はベンゼン環または 5～6 員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の 5～6 員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。なお、 Y^2 が縮環している 2 つの炭素原子の間の結合は、1 重結合であっても 2 重結合であってもよいが、好ましくは 2 重結合である。 Y^2 で形成される 5 員不飽和複素環として

はピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、フラン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チオフェン環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、セレノフェン環、セレナゾール環、イソセレナゾール環、テルロフェン環、テルラゾール環、イソテルラゾール環等を、6員不飽和複素環としてはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピラン環、チオピラン環等を挙げることができ、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合して、例えばインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、チエノチオフェン環を形成することもできるが、第3の縮合環は存在しないことが好ましい。

【0060】

Y^2 は好ましくはベンゼン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環であり、特に好ましくはベンゼン環、フラン環、ピロール環であり、最も好ましくはベンゼン環である。 Y^2 の置換基としてはいずれでもよいが、例えば前述のWが挙げられる。好ましくは、アルキル基（例えばメチル）、アリール基（例えばフェニル）、芳香族複素環基（例えば1-ピロリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、アシル基（例えばアセチル）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であり、さらに好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。

【0061】

R^1 および R^2 の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。

【0062】

ここで、酸基について説明する。酸基とは、解離性プロトンを有する基である。

具体的には、例えばスルホ基、カルボキシ基、スルファト基、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基（スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、 $-\text{CONHCO}-$ 基（カルボニルカルバモイル基）、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基（スルフォニルスルファモイル基）、スルホンアミド基、スルファモイル基、ホスファト基、ホスホノ基、ボロン酸基、フェノール性水酸基などである。これらの基の pK_a と周りの pH によっては、さらにプロトンが解離する基が存在するが、上記に具体的に例示した基も含め、例えば $pH 5 \sim 11$ の間で90%以上解離することが可能なプロトン解離性酸性基が好ましい。

一般式(I)で表される増感色素において、 R^1 または R^2 で表される「酸基で置換されたアルキル基」として好ましいものを、式の形で表すと下記のように表現できる。

【0063】

好ましいアルキル基 = $-\text{Qa}-\text{T}^1$

【0064】

Qa はアルキル基を形成するのに必要な連結基（好ましくは2価の連結基）を表す。 T^1 は $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONHSO}_2\text{Ra}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCORb}$ 、 $-\text{CONHCO}\text{Rc}$ または $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Rd}$ を表わす。ここで Ra 、 Rb 、 Rc および Rd は各々独立にアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、アミノ基を表わす。

【0065】

Qa は上記の要件を満たすものであればいかなる連結基でもよいが、好ましくは炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子または原子団からなる。好ましくはアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、メチルトリメチレン）、アルケニレン基（例えば、エテニレン、プロペニレン）、アルキニレン基（例えば、エチニレン、プロピニレン）、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、 $-\text{N}(\text{Wa})-$ （ Wa は水素原子、または1価の置換基を表わす。1価の置換基としては前述のWが挙げられる。）、を1

つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素数 0 以上 10 以下、好ましくは炭素数 1 以上 8 以下、さらに好ましくは炭素数 1 以上 5 以下の連結基を表す。

【0066】

上記の連結基は、さらに前述の W で表わされる置換基を有しても良く、また、環（芳香族、または非芳香族の炭化水素環、または複素環）を含有してもよい。

但し、これらの連結基において、ヘテロ原子を含まない場合がより好ましい。また、前述の W で表わされる置換基で置換されていない場合がより好ましい。

【0067】

さらに好ましくは Qa は炭素数 1 以上 5 以下のアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、メチルトリメチレン）、炭素数 2 以上 5 以下のアルケニレン基（例えば、エテニレン、プロペニレン）、炭素数 2 以上 5 以下のアルキニレン基（例えば、エチニレン、プロピニレン）を 1 つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素数 1 以上 5 以下の 2 価の連結基である。特に好ましくは、炭素数 1 以上 5 以下のアルキレン基（好ましくはメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン）である。

【0068】

T¹ がスルホ基の場合は、Qa としてさらに好ましくはエチレン、トリメチレン、テトラメチレン、メチルトリメチレンであり、特に好ましくはトリメチレンである。Xa がカルボキシル基の場合は、Qa としてさらに好ましくはメチレン、エチレン、トリメチレンであり、特に好ましくはメチレンである。

T¹ が -CONHSO₂Ra、-SO₂NHCORb、-CONHCORc、-SO₂NHSO₂Rd の場合は、Qa としてさらに好ましくはメチレン、エチレン、トリメチレンであり、特に好ましくはメチレンである。

【0069】

Ra、Rb、Rc、Rd は各々独立に、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、またはアミノ基を表わすが、好ましく次のものが挙げられる。

例えば、炭素数 1 ~ 18、好ましくは炭素数 1 ~ 10、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 5 の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル）、炭素数 1 ~ 18、好ましくは炭素数 1 ~ 10、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 5 の置換アルキル基（ヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、ベンジル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノメチル、また、ここでは好ましくは炭素数 2 ~ 18、さらに好ましくは炭素数 3 ~ 10、特に好ましくは炭素数 3 ~ 5 の不飽和炭化水素基（例えばビニル基、エチニル基、1-シクロヘキセニル基、ベンジリジン基、ベンジリデン基）も置換アルキル基に含まれることにする。）、

【0070】

炭素数 6 ~ 20、好ましくは炭素数 6 ~ 15、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 10 の置換または無置換のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、p-カルボキシフェニル、p-ニトロフェニル、3,5-ジクロロフェニル、p-シアノフェニル、m-フルオロフェニル、p-トリル）、炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 2 ~ 10、さらに好ましくは炭素数 4 ~ 6 の置換されてもよいヘテロ環基（例えばピリジル、5-メチルピリジル、チエニル、フリル、モルホリノ、テトラヒドロフルフリル）、炭素数 1 ~ 10、好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-フェニルエトキシ）、炭素数 6 ~ 20、好ましくは炭素数 6 ~ 12、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-メチルフェノキシ、p-クロロフェノキシ、ナフトキシ）、炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 3 ~ 12、さらに好ましくは炭素数 3 ~ 10 のヘテロシクリルオキシ基（複素環基で置換されたオキシ基を意味する。例えば 2-チエニルオキシ、2-モルホリノオキシ）、アミノ基としては炭素 0 ~ 20、好ましくは炭素数 0 ~ 12、さらに好ましくは炭素数 0 ~ 8 のアミノ基（例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルア

ミノ、ヒドロキシエチルアミノ、ベンジルアミノ、アニリノ、ジフェニルアミノ、環を形成したモルホリノ、ピロリジノ) が挙げられる。さらに、これらに、前述のWが置換していてもよい。

さらに好ましくは、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基であり、特に好ましくはメチル基である。

【0071】

なお、酸基において、例えばカルボキシル基、解離性の窒素原子などは、解離していない形(COOH , NH)で表記しても、解離した形(COO^- , N^-)で表記してもどちらでもよい。実際には、色素の置かれたpHなどの環境により解離状態になったり、非解離状態になったりする。

対イオンとして陽イオンが存在する場合、例えば($\text{COO}^- \text{Na}^+$)、($\text{N}^- \text{Na}^+$)と表記してもよい。非解離状態では(COOH)、(NH)と表記するが、対イオンのカチオン化合物がプロトンと考えれば、($\text{COO}^- \text{H}^+$)、($\text{N}^- \text{H}^+$)と表記することも可能である。

【0072】

一般式(I)で表される増感色素において、 R^1 および R^2 の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基であるが、上記でスルホ基を持つアルキル基として好ましくは、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルホブチル基、2-スルホエチル基であり、さらに好ましくは3-スルホプロピル基である。スルホ基以外の酸基が置換したアルキル基として好ましくは、カルボキシル基、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$ 基、 $-\text{CONHCO}-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基が置換したアルキル基であり、特に好ましくはカルボキシメチル基、メタンスルホニルカルバモイルメチル基である。

【0073】

R^1 と R^2 の組み合わせとして好ましいのは、一方がカルボキシメチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基であり、他方が3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルホブチル基、2-スルホエチル基である場合であり、さらに好ましくは一方がカルボキシメチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基であり、他方が3-スルホプロピル基である場合である。

【0074】

L^1 はメチン基を表し、無置換であっても置換基(例えば前述のW)が置換していてもよいが、好ましい置換基としてはアリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、アルカンスルホニルスルファモイル基などが挙げられる。

L^1 として好ましくは無置換のメチン基である。

【0075】

M^1 は対イオンを表し、色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を持つかどうかは、その置換基および溶液中の環境(pHなど)に依存する。典型的な陽イオンとしては水素イオン(H^+)、アルカリ金属イオン(例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えばカルシウムイオン)などの無機陽イオン、アンモニウムイオン(例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムイオン)などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン化物陰イオン(

例えばフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン)、置換アリールスルホン酸イオン(例えば p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン)、アリールジスルホン酸イオン(例えば 1, 3-ベンゼンスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2, 6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマーまたは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよい。

【0076】

好ましい陽イオンは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、メチルピリジニウムイオンである。好ましい陰イオンは過塩素酸イオン、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、置換アリールスルホン酸イオン(例えば p-トルエンスルホン酸イオン)である。

m^1 は電荷を均衡させるのに必要な 0 以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は 0 である。好ましくは 0 以上 4 以下の数である。

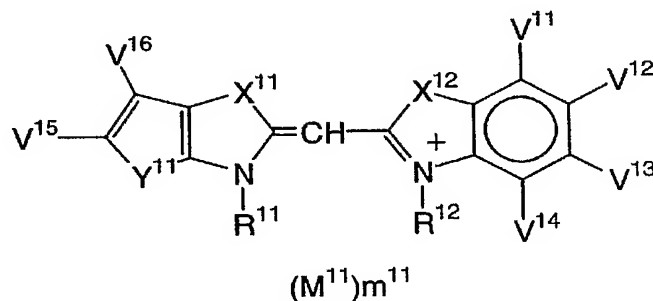
【0077】

上記の一般式 (I) で表される増感色素は、より好ましくは一般式 (II) 又は (III) で表わされるか、又は、一般式 (IV) で表される。

【0078】

【化 6】

一般式 (II)



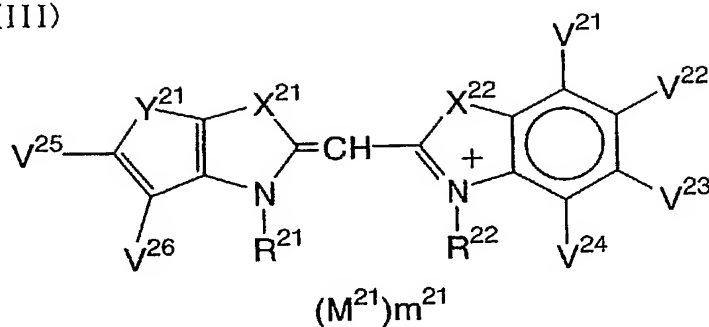
【0079】

一般式 (II) 中、 Y^{11} は酸素原子、硫黄原子または $N-R^{13}$ を表し、 R^{13} は水素原子またはアルキル基を表す。 V^{15} および V^{16} は各々独立に水素原子または 1 価の置換基を表す。 X^{11} および X^{12} は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{11} および R^{12} の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。 V^{11} 、 V^{12} 、 V^{13} および V^{14} は各々独立に水素原子または 1 価の置換基を表す。 M^{11} は対イオンを表し、 m^{11} は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数を表す。

【0080】

【化7】

一般式 (III)



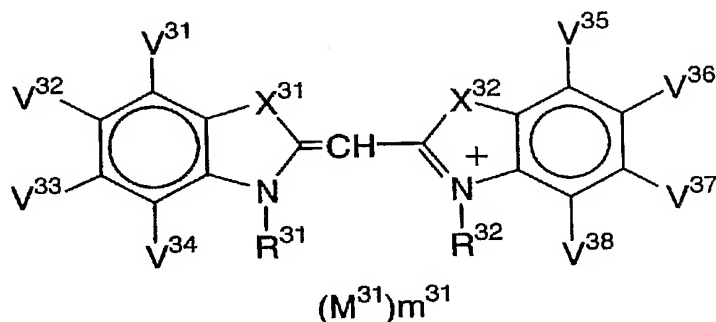
【0081】

一般式 (III) 中、 Y^{21} は酸素原子、硫黄原子または $N-R^{23}$ を表し、 R^{23} は水素原子またはアルキル基を表す。 V^{25} および V^{26} は各々独立に水素原子または 1 価の置換基を表す。 X^{21} および X^{22} は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{21} および R^{22} の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。 V^{21} 、 V^{22} 、 V^{23} および V^{24} は各々独立に水素原子または 1 価の置換基を表す。 M^{21} は対イオンを表し、 m^{21} は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数を表す。

【0082】

【化8】

一般式 (IV)



【0083】

一般式 (IV) 中、 X^{31} および X^{32} は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{31} および R^{32} の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基を表し、他方はスルホ基で置換されたアルキル基を表す。 V^{31} 、 V^{32} 、 V^{33} 、 V^{34} 、 V^{35} 、 V^{36} 、 V^{37} および V^{38} は各々独立に水素原子または 1 価の置換基を表し、隣接する 2 つの置換基が互いに連結して縮合環を形成してもよい。 M^{31} は対イオンを表し、 m^{31} は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数を表す。

【0084】

以下に、これらの好ましい化合物を説明する。

一般式 (II) 中、 Y^{11} は酸素原子、硫黄原子または $N-R^{13}$ を表し、 R^{13} は水素原子、無置換のアルキル基、または置換アルキル基（例えば前述の W が置換したアルキル基）である。置換アルキル基の置換基として好ましくは、ヨウ素原子よりも親水性の高い置換基であり、さらに好ましくは塩素原子と同じか、さらに親水性の高い置換基であり、特に好ましくはフッ素原子と同じか、さらに親水性の高い置換基で置換されたアルキル基である。 R^{13} として、さらに好ましくは、水素原子、または無置換アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、またはメチル基である。 Y^{11} は特に硫黄原子であることが好ましい。

X^{11} および X^{12} は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表し、少なくとも一方が硫黄原

子であることが好ましく、両方が硫黄原子であることが好ましい。

【0085】

V^{11} 、 V^{12} 、 V^{13} 、 V^{14} 、 V^{15} および V^{16} は各々独立に水素原子または 1 価の置換基を表し、 V^{11} 、 V^{12} 、 V^{13} および V^{14} のうち隣接する 2 つの置換基または V^{15} と V^{16} が互いに連結して飽和または不飽和の縮合環を形成してもよいが、縮合環を形成しない方が好ましい。1 価の置換基としては前述の W が挙げられるが、好ましくはアルキル基（例えばメチル）、アリール基（例えばフェニル）、芳香族複素環基（例えば 1-ピロリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、アシル基（例えばアセチル）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であり、さらに好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。 V^{11} 、 V^{12} と V^{14} は水素原子が好ましい。

V^{11} が硫黄原子の場合は V^{15} と V^{16} の両方が水素原子または一方がハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であることが好ましく、さらに好ましくは V^{16} が水素原子、 V^{15} は水素原子または塩素原子である。

【0086】

R^{11} および R^{12} の一方はスルホ基以外（好ましくはカルボキシ基またはアルカンスルホニルカルバモイル基）で置換されたアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基である。また、これらの酸基で置換されたアルキル基の具体例や好ましい組み合わせは前述の R^1 で説明したものと同様である。さらに好ましくは、 R^{11} および R^{12} の一方がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である場合であり、特に好ましくは、 R^{11} がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である場合であり、 R^{12} が 3-スルホプロピル基である場合である。

M^{11} は対イオンを表し、 m^{11} は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数を表すが、前述の M^1 、 m^1 と同様なものが挙げられる。 M^{11} としては、特に陽イオンであることが好ましく、好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ピリジニウム、N-エチルピリジニウムである。

【0087】

一般式 (III) 中、 Y^{21} は酸素原子、硫黄原子または $N-R^{23}$ を表し、 R^{23} は水素原子、無置換のアルキル基、または置換アルキル基（例えば前述の W が置換したアルキル基）である。置換アルキル基の置換基として好ましくは、ヨウ素原子よりも親水性の高い置換基であり、さらに好ましくは塩素原子と同じか、さらに親水性の高い置換基であり、特に好ましくはフッ素原子と同じか、さらに親水性の高い置換基で置換されたアルキル基である。 R^{23} として、さらに好ましくは、水素原子、または無置換アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、またはメチル基である。 Y^{21} は特に硫黄原子であることが好ましい。

X^{21} および X^{22} は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表し、少なくとも一方が硫黄原子であることが好ましく、両方が硫黄原子であることが好ましい。

【0088】

V^{21} 、 V^{22} 、 V^{23} 、 V^{24} 、 V^{25} および V^{26} は各々独立に水素原子または 1 価の置換基を表し、 V^{21} 、 V^{22} 、 V^{23} および V^{24} のうち隣接する 2 つの置換基または V^{25} と V^{26} が互いに連結して飽和または不飽和の縮合環を形成してもよいが、縮合環は形成しない方が好ましい。1 価の置換基としては前述の W が挙げられるが、好ましくはアルキル基（例えばメチル）、アリール基（例えばフェニル）、芳香族複素環基（例えば 1-ピロリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、アシル基（例えばアセチル）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であり、さらに好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。 V^{21} 、 V^{22} と V^{24} は水素原子が好ましい。

Y^{21} が硫黄原子の場合は V^{25} と V^{26} の両方が水素原子または一方がハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であることが好ましく、さらに好ましくは V^{26} が水素原子、 V^{25} が水素原子または塩素原子である。

【0089】

R^{21} および R^{22} の一方はスルホ基以外（好ましくはカルボキシ基またはアルカンスルホニルカルバモイル基）で置換されたアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基である。また、これらの酸基で置換されたアルキル基の具体例や好ましい組み合わせは前述の R^1 で説明したものと同様である。さらに好ましくは、 R^{21} および R^{22} の一方がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である場合であり、特に好ましくは、 R^{21} がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である場合であり、 R^{22} が3-スルホプロピル基である場合である。

M^{21} は対イオンを表し、 m^{21} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表すが、前述の M^1 、 m^1 と同様なものが挙げられる。 M^{21} としては、特に陽イオンであることが好ましく、好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ピリジニウム、N-エチルピリジニウムである。

【0090】

一般式 (IV) 中、 X^{31} および X^{32} は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表し、少なくとも一方が硫黄原子であることが好ましく、両方が硫黄原子であることが好ましい。

R^{31} および R^{32} の一方はスルホ基以外（好ましくはカルボキシ基またはアルカンスルホニルカルバモイル基）で置換されたアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基である。また、これらの酸基で置換されたアルキル基の具体例や好ましい組み合わせは前述の R^1 で説明したものと同様である。さらに好ましくは、 R^{31} および R^{32} の一方がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である場合であり、特に好ましくは、 R^{31} がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である場合であり、 R^{32} が3-スルホプロピル基である場合である。

【0091】

V^{31} 、 V^{32} 、 V^{33} 、 V^{34} 、 V^{35} 、 V^{36} 、 V^{37} および V^{38} は各々独立に水素原子または1価の置換基を表し、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合環を形成してもよい。隣接する2つの置換基が互いに連結して飽和または不飽和の縮合環を形成してもよく、縮合環としては V^{33} と V^{34} とが連結して形成するナフタレン環が挙げられる。1価の置換基としては前述のWが挙げられるが、好ましくはアルキル基（例えばメチル）、アリール基（例えばフェニル）、芳香族複素環基（例えば1-ピロリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、アシル基（例えばアセチル）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であり、さらに好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。 V^{31} 、 V^{32} 、 V^{34} 、 V^{35} 、 V^{36} 、および V^{38} は水素原子が好ましい。

【0092】

M^{31} は対イオンを表し、 m^{31} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表すが、前述の M^1 、 m^1 と同様なものが挙げられる。 M^{31} としては、特に陽イオンであることが好ましく、好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ピリジニウム、N-エチルピリジニウムである。

【0093】

本発明においては一般式 (I) で表わされる増感色素を青感性乳剤層で使用するものであるが、好ましくは一般式 (II)、(III) または (IV) より選ばれ、一般式 (II) または (III) で表わされる増感色素がより好ましく、特に一般式 (II) で表わされる増感色素が好ましい。

X^{11} 、 X^{12} と Y^{11} (X^{21} 、 X^{22} と Y^{21}) (X^{31} 、 X^{32}) はともに硫黄原子であり、 V^{15} (V^{25}) は水素原子または塩素原子、 V^{16} (V^{26}) は水素原子であることが好ましい。V

11、 V^{12} 、 V^{14} (V^{21} 、 V^{22} 、 V^{24}) (V^{31} 、 V^{32} 、 V^{34} 、 V^{35} 、 V^{36} 、 V^{38}) は水素原子であり、 V^{13} (V^{23}) (V^{33} 、 V^{37}) はアルキル基 (例えばメチル)、アルコキシ基 (例えばメトキシ)、アルキルチオ基 (例えばメチルチオ)、シアノ基、アシル基 (例えばアセチル)、アルコキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボニル)、ハロゲン原子 (例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素) であることが好ましく、より好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、ハロゲン原子であり、特に好ましくはハロゲン原子であり、最も好ましくはフッ素原子、塩素原子である。

【0094】

R^{11} と R^{12} (R^{21} と R^{22}) (R^{31} と R^{32}) の一方がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基であり、もう一方が3-スルホプロピル基であることが好ましく、特に好ましいのは R^{11} (R^{21}) (R^{31}) がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基、 R^{12} (R^{22}) (R^{32}) が3-スルホプロピル基である場合である。

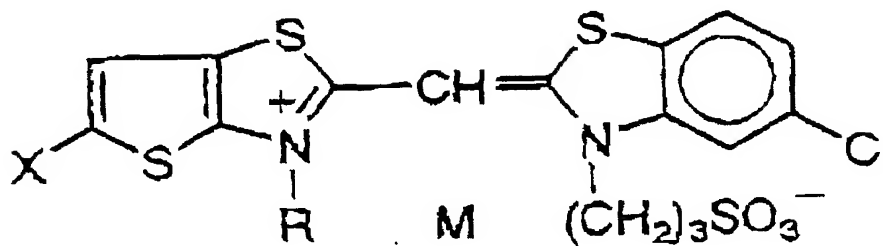
M^{11} (M^{21}) (M^{31}) は有機または無機の1価の陽イオンであり、 m^{11} (m^{21}) (m^{31}) は0または1であることが好ましい。

【0095】

以下に本発明に用いられる一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) のいずれかで表される増感色素の具体例を示すが、これにより本発明が制限されるものではない。

【0096】

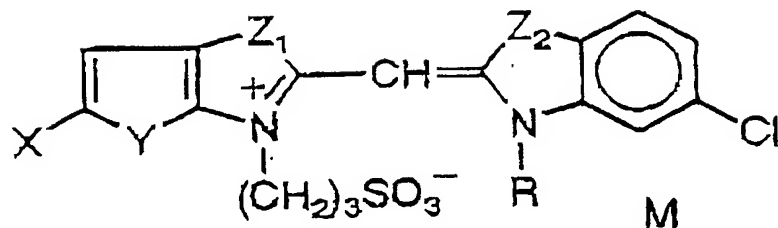
【化9】



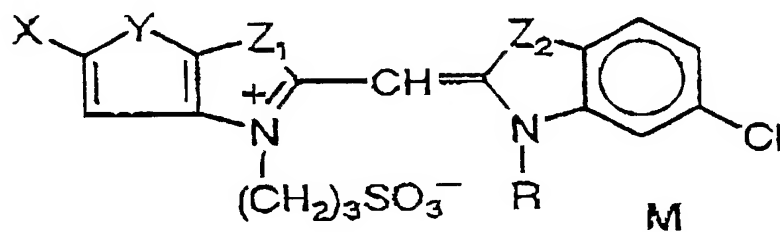
	X	R	M
S-1	Cl	$\text{CH}_2\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$	—
S-2	Cl	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	—
S-3	Br	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	—

【0097】

【化10】



	X	Y	Z ₁	Z ₂	R	M
S-4	Cl	O	S	S	CH ₂ CO ₂ H	—
S-5	Cl	NH	S	S	CH ₂ CONHSO ₂ CH ₃	—
S-6	Br	O	S	S	CH ₂ CO ₂ H	—

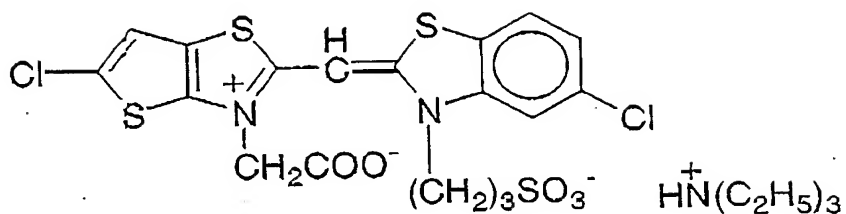


	X	Y	Z ₁	Z ₂	R	M
S-7	Cl	S	O	S	CH ₂ CO ₂ H	—
S-8	Cl	NH	S	S	CH ₂ SO ₂ NHCOCH ₃	—
S-9	Br	O	S	S	CH ₂ CO ₂ H	—

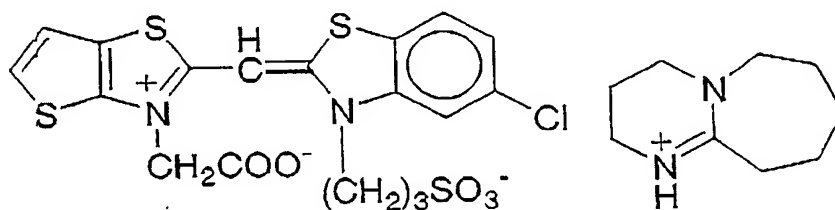
【0098】

【化11】

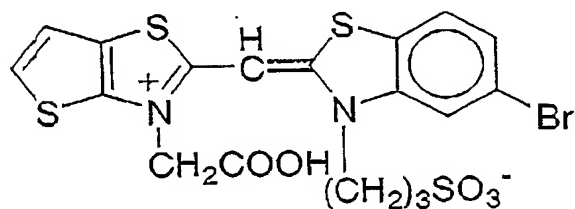
S-10



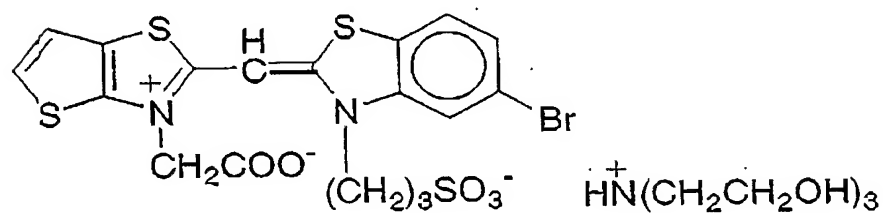
S-11



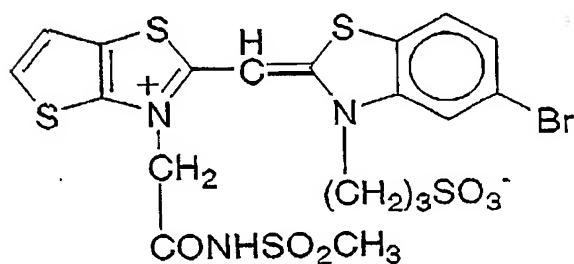
S-12



S-13

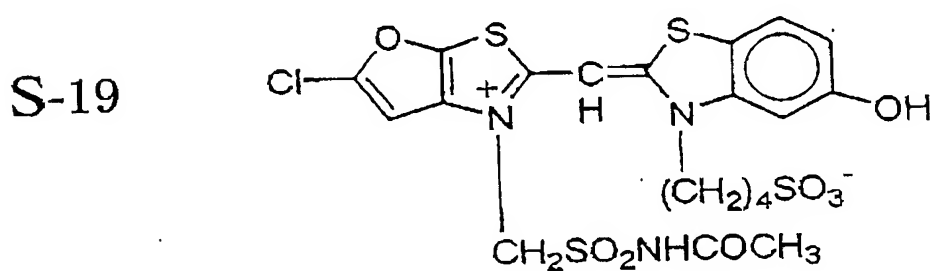
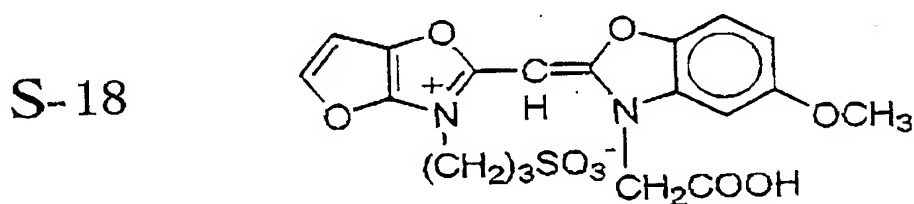
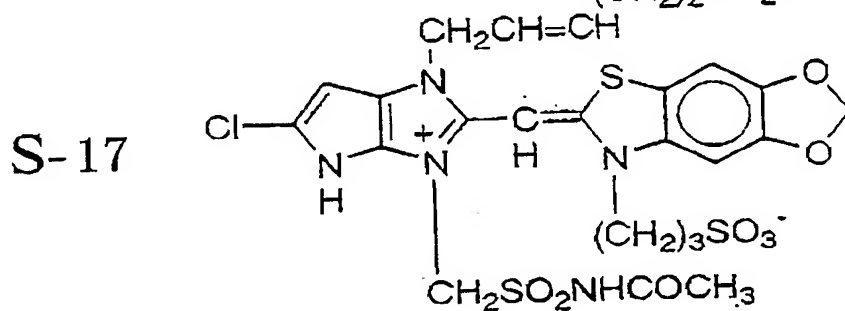
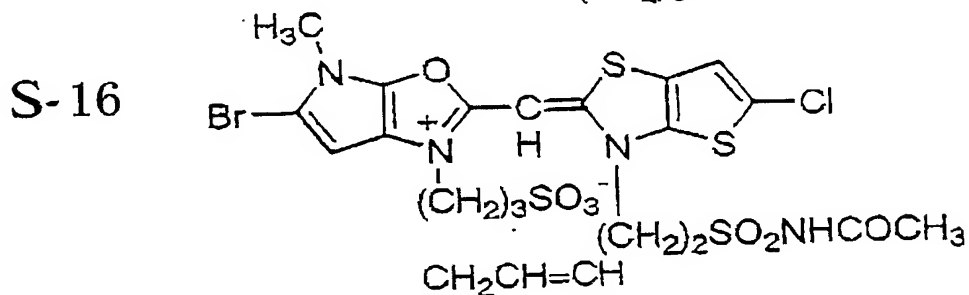
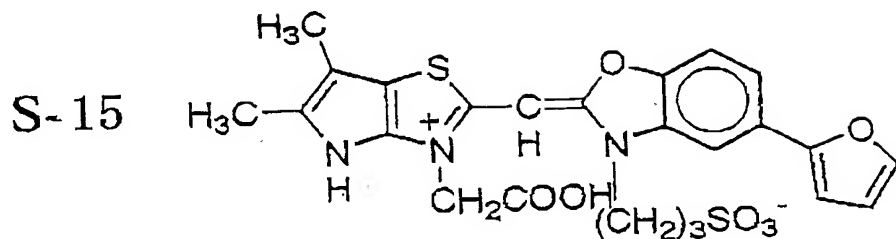


S-14



【0099】

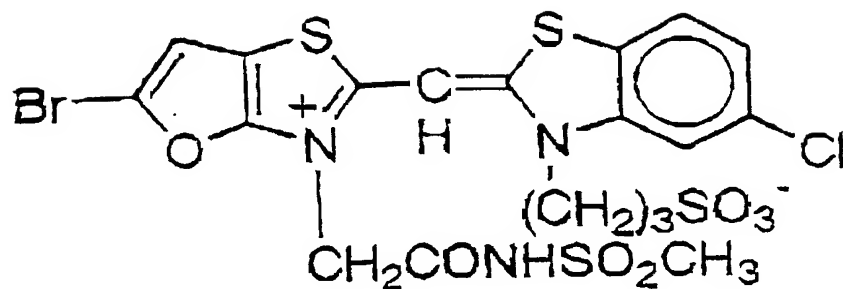
【化 1 2】



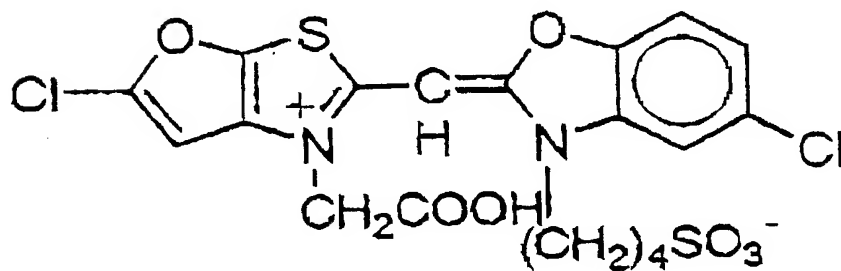
【0100】

【化13】

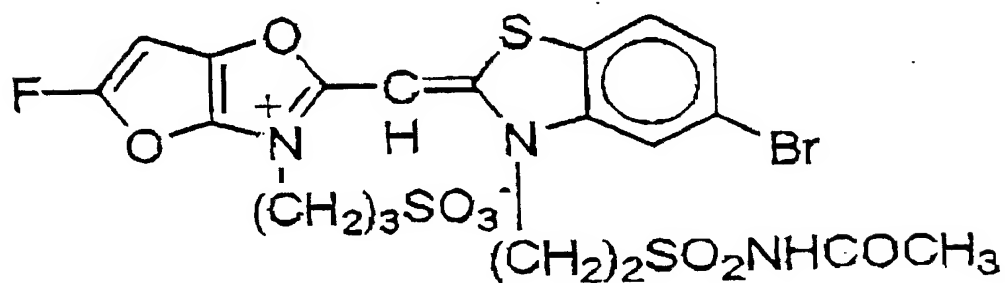
S-20



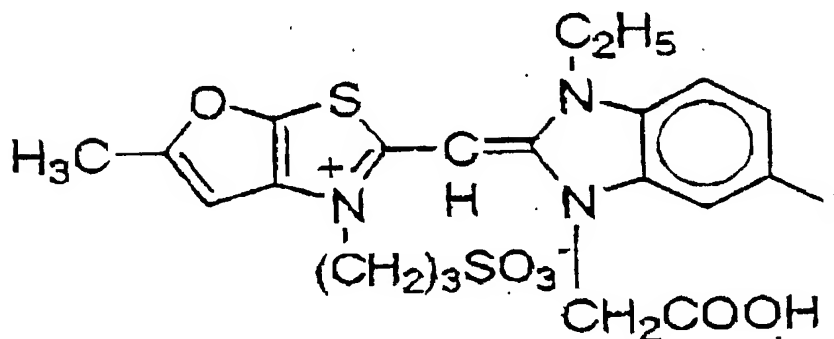
S-21



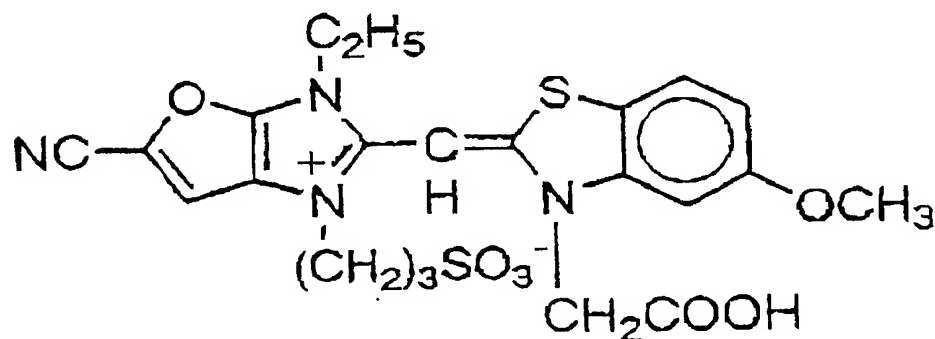
S-22



S-23



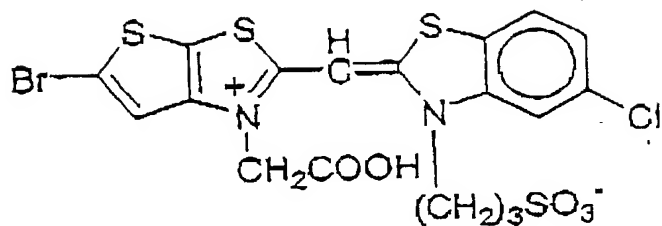
S-24



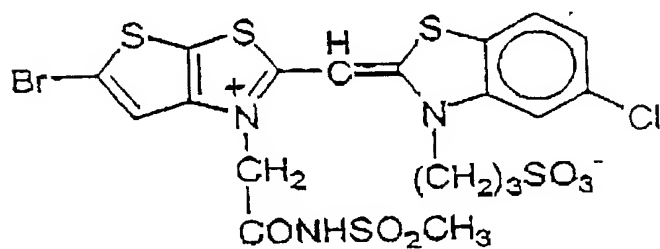
【0101】

【化14】

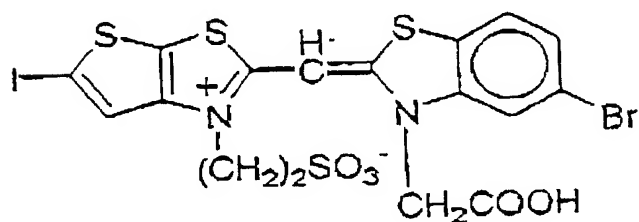
S-25



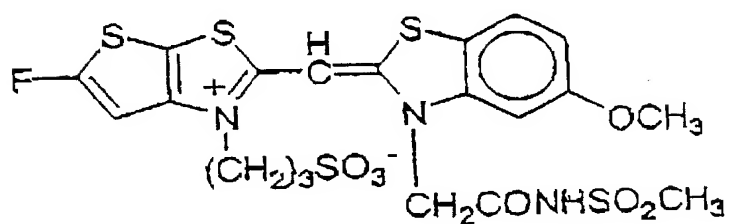
S-26



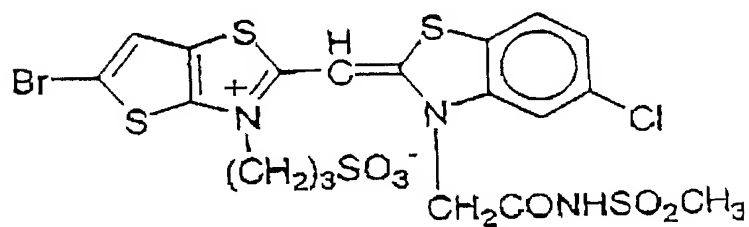
S-27



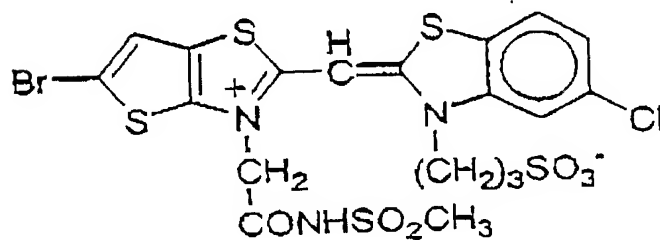
S-28



S-29



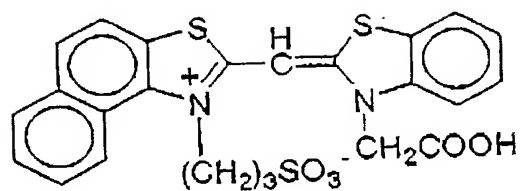
S-30



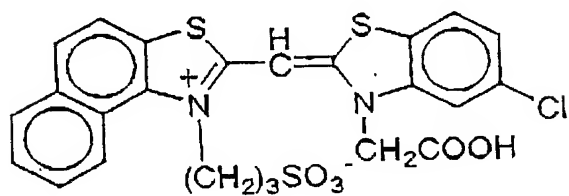
【0102】

【化15】

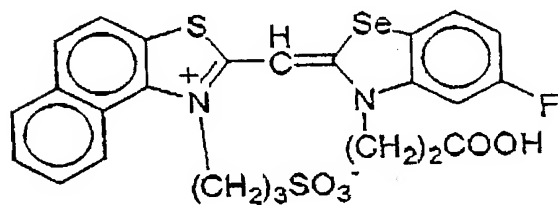
S-31



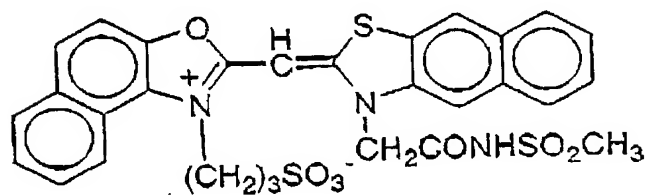
S-32



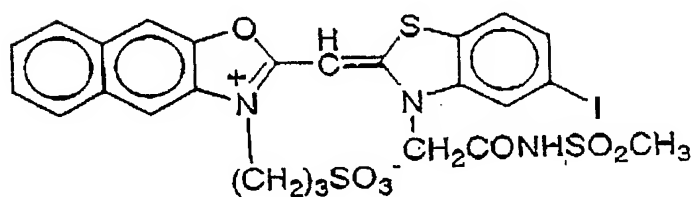
S-33



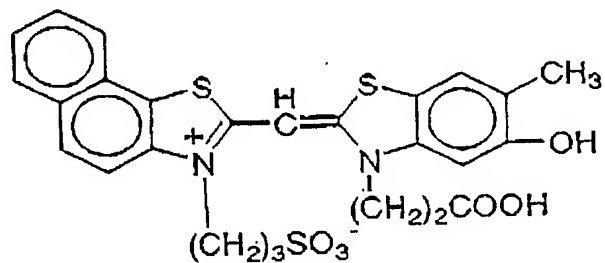
S-34



S-35



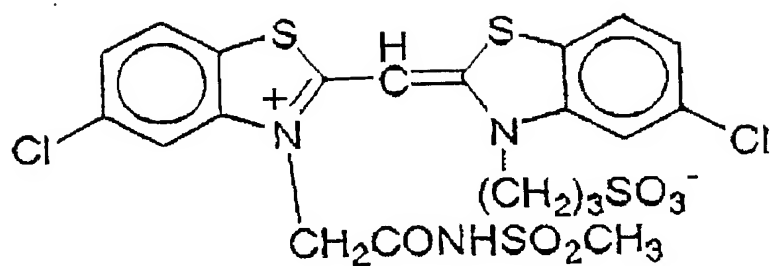
S-36



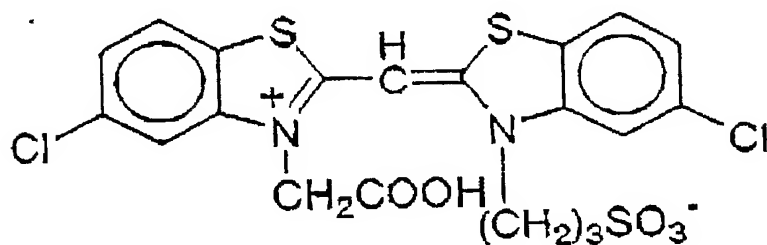
【0103】

【化16】

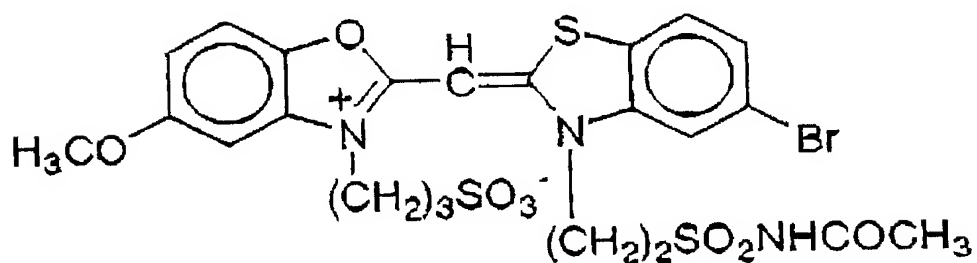
S-37



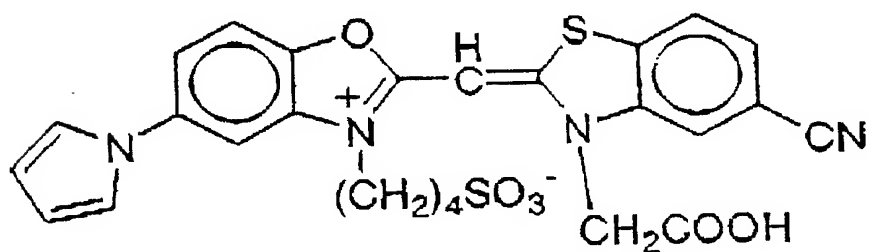
S-38



S-39

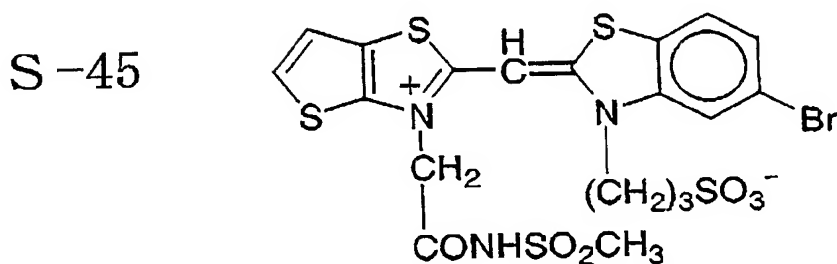
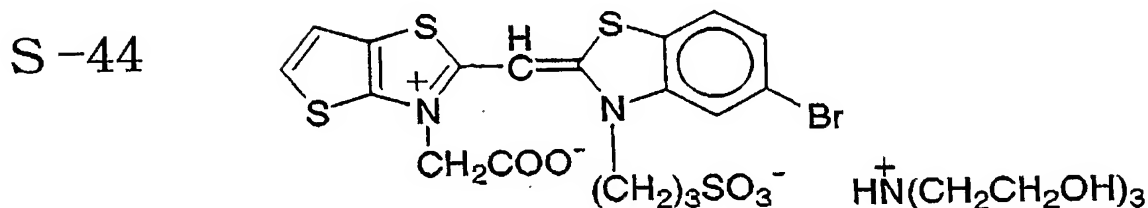
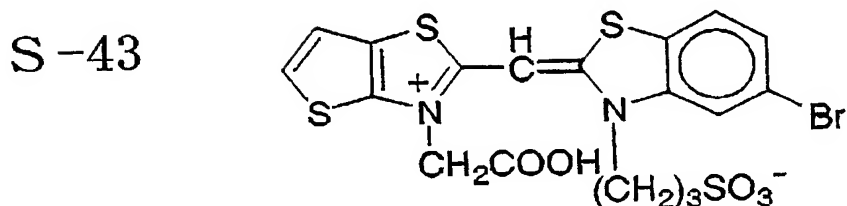
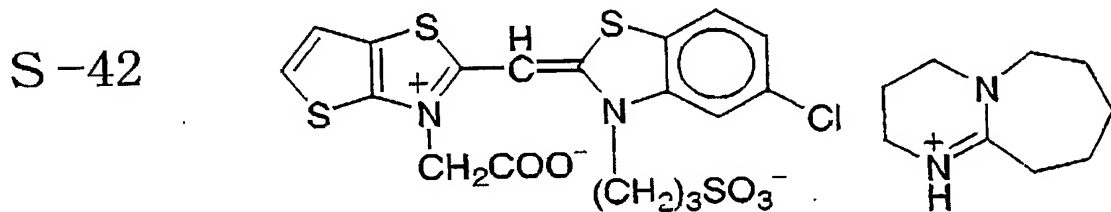
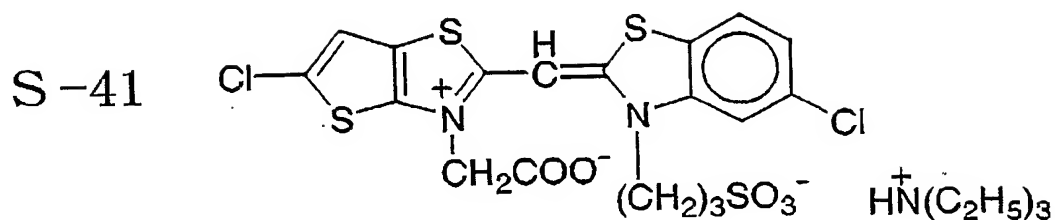


S-40



【0104】

【化17】



【0105】

本発明に用いられる一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) で表わされる増感色素は、以下の文献に記載の方法に基づいて合成することができる。

a) F.M.Hamer著「Heterocyclic Compounds—Cyanine dyes and related compounds」(John Wiley & Sons社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊)、

b) D.M.Sturmer著「Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry」, 第8章, 第4節, 482~515頁 (John Wiley & Sons社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊)、

c) 「Rodd's Chemistry of Carbon Compounds」, 第2版, 第4巻, パートB, 第15

章, 369~422頁 (Elsevier Science Publishing Company Inc. 社—ニューヨーク, 1977年刊)

【0106】

また本発明に用いられる一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) のいずれかで表される増感色素の原料となるヘテロ環の合成については例えば Bulletin de la Societe Chimique de France, II-150頁 (1980年) や Journal of Heterocyclic Chemistry, 16巻, 1563頁 (1979年) などの文献の記載を参考にすることができる。

【0107】

本発明に用いられる一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) のいずれかで表されるメチン色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に含有せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N, N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0108】

また、米国特許第3, 469, 987号明細書等に記載のように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、該溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号等に記載のように、水不溶性色素を溶解することなしに水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等の各公報に記載されているように、色素を酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液とし乳剤中へ添加する方法、米国特許第3, 822, 135号、同第4, 006, 026号明細書等に記載のように、界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中へ添加する方法、特開昭53-102733号公報、同58-105141号公報に記載のように、親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74624号公報に記載のように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法等を用いることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。

【0109】

本発明に用いられる一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) のいずれかで表される増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば、米国特許第2, 735, 766号、同第3, 628, 960号、同第4, 183, 756号、同第4, 225, 666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の各公報または明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程および／または脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号公報等に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許第4, 225, 666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加しても良く、分割して添加する化合物及び化合物の組み合わせの種類を変えて添加されてもよい。

【0110】

本発明に用いられる一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) のいずれかで表される増感色素の使用量は、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なるが、ハロゲン化銀1モルあたり0.1ないし4ミリモルが好ましく、より好ましくは0.2ないし2.5ミリモルであり、さらに他の増感色素と併用してもよい。

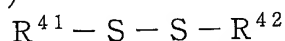
【0111】

本発明において、一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) のいずれかで表される増感色素以外にも他の増感色素を用いてもよい。増感色素の組み合わせは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第 2, 688, 545 号、同第 2, 977, 229 号、同第 3, 397, 060 号、同第 3, 522, 052 号、同第 3, 527, 641 号、同第 3, 617, 293 号、同第 3, 628, 964 号、同第 3, 666, 480 号、同第 3, 672, 898 号、同第 3, 679, 428 号、同第 3, 703, 377 号、同第 3, 769, 301 号、同第 3, 814, 609 号、同第 3, 837, 862 号、同第 4, 026, 707 号、英国特許第 1, 344, 281 号、同第 1, 507, 803 号、特公昭 43-4936 号、同 53-12375 号、特開昭 52-110618 号、同 52-109925 号等の各公報または明細書に記載されている。

【0112】

以下に一般式 (Z) で表される化合物について説明する。

一般式 (Z)



一般式 (Z) において、 R^{41} 、 R^{42} で表される脂肪族基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アラルキル基を表し、炭素数 1 ~ 18 のものが好ましく、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*i*-ブチル、*t*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-デシル、アリル、3-ペンテニル、プロパルギル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、ベンジル、フェネチルなどが挙げられる。 R^{41} 、 R^{42} で表される芳香族基は、単環または縮環のアリール基で、炭素数 6 ~ 20 のものが好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。 R^{41} と R^{42} は互いに結合して環を形成しても良く、 $-S-S-$ と共に 5 ~ 6 員環を形成するものが好ましい。

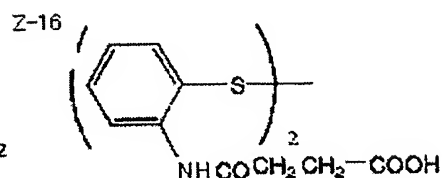
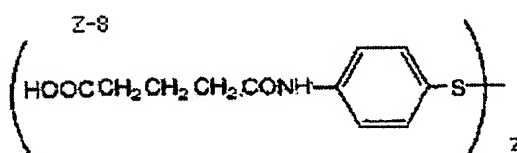
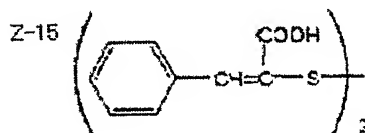
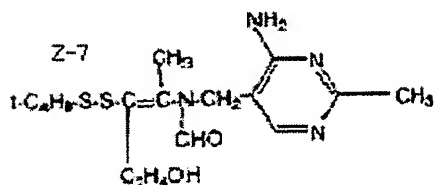
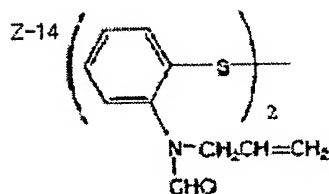
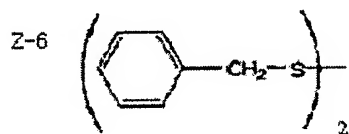
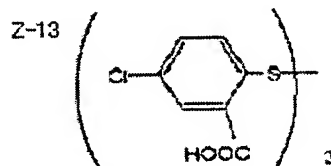
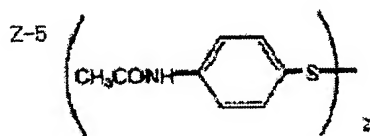
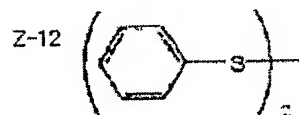
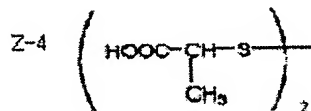
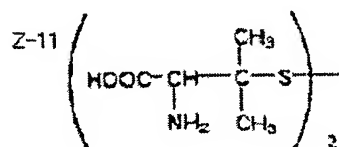
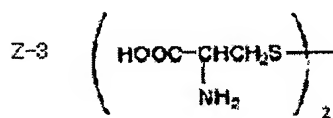
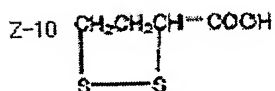
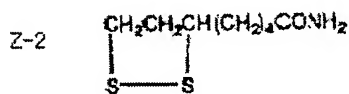
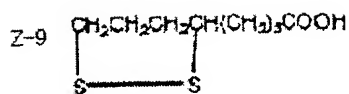
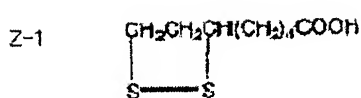
【0113】

R^{41} 、 R^{42} で表される各基は置換基で置換されていても良く、これらの置換基としては以下のものが挙げられる。また、これらの置換基は、異なるものが複数個置換していても良い。代表的な置換基としては、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基 (例えば、エトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基 (例えば、フェノキシカルボニル基)、アミノ基、置換アミノ基 (例えば、エチルアミノ、ジメチルアミノ、メチルフェニルアミノ)、ヒドロキシ基、アルコキシ基 (例えば、メトキシ)、アリールオキシ基 (例えば、フェノキシ)、アシル基 (例えば、アセチル)、アシルアミノ基 (例えば、アセトアミド)、ウレイド基 (例えば、*N,N*-ジメチルウレイド)、ニトロ基、スルホニル基 (例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル)、スルホ基、メルカプト基、アルキルチオ基 (例えば、メチルチオ)、シアノ基、ホスホニル基、スルファモイル基 (例えば、無置換スルファモイル、*N,N*-ジメチルスルファモイル)、カルバモイル基 (例えば、無置換カルバモイル、*N,N*-ジエチルカルバモイル)、アルキル基 (例えば、エチル)、アリール基 (例えば、フェニル)、ヘテロ環基 (例えば、モルホニル、ピラゾリル)、ハロゲン原子 (例えば、塩素、臭素) などが挙げられる。

本発明に用いられる一般式 (Z) で表される化合物の具体例を以下に示すが、これによって本発明が限定されることはない。

【0114】

【化18】



【0115】

本発明に用いられる一般式(Z)で表される化合物の添加時期は、ハロゲン化銀の調製時から化学増感を終了するまでの間、好ましくは、金増感時に存在させれば良い。一般式(Z)で表される化合物の添加量は、使用するハロゲン化銀や添加時期などによって適宜

調節すれば良いが、ハロゲン化銀 1 モル当たり、 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル用いれば良い。一般式 (Z) で表される化合物は、水又は水に混和しうる有機溶剤（例えば、エタノール）に溶解し、又は、ゼラチン溶液などに微小分散した形状で添加することができる。

【0116】

[ハロゲン化銀乳剤]

次に、本発明に関わるハロゲン化銀乳剤について説明する。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、特定のハロゲン化銀粒子を含む。この粒子の粒子形状は特に制限はないが、実質的に $\{100\}$ 面を持つ立方体、14 面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）、8 面体の結晶粒子、主表面が $\{100\}$ 面または $\{111\}$ 面からなるアスペクト比 3 以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。特に、立方体または 14 面体の結晶粒子であることが更に好ましい。

【0117】

塩化銀含有率は 90 モル%以上である必要があり、塩化銀含有率は 95 モル%以上が好ましく、98 モル%以上が更に好ましい。本発明のハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を有する場合、臭化銀含有率は 0.1 ~ 4 モル%である必要があり、0.5 ~ 2 モル%であることが好ましい。本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を有する場合、沃化銀含有率は 0.02 ~ 1 モル%である必要があり、0.05 ~ 0.50 モル%が好ましく、0.07 ~ 0.40 モル%が更に好ましい。

本発明に用いられる特定のハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相と沃化銀含有相を両方有する沃臭塩化銀粒子が好ましく、特に上記のハロゲン組成の沃臭塩化銀粒子が好ましい。

【0118】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相および/または沃化銀含有相を有する。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、3 モル%以上であることが好ましく、5 ~ 40 モル%であることが更に好ましく、5 ~ 25 モル%であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3 モル%以上であることが好ましく、0.5 ~ 8 モル%であることが更に好ましく、1 ~ 5 モル%であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってよい。

【0119】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが重要である。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点または極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナーまたはエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。

【0120】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有

相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の3%以上30%以下の銀量で構成されていることが好ましく、3%以上15%以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

【0121】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相および沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にあるほうが粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

【0122】

写真作用を制御する臭化銀含有相と沃化銀含有相の機能を粒子内の表面近くに集約することが好ましい。そのため、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の50%から100%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の85%から100%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の70%から95%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の90%から100%の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

【0123】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を有する場合、その臭化銀含有相の上記とは別の好ましい態様は、粒子表面から20nm以内の深さに臭化銀含有率が0.5~20モル%の領域を有するハロゲン化銀乳剤である。粒子表面から好ましくは10nm以内に臭化銀含有相を有することが好ましく、臭化銀含有率が0.5~10モル%の臭化銀含有相を有することが好ましく、0.5~5モル%の臭化銀含有相を有することが更に好ましい。この場合、臭化銀含有相は、必ずしも層状に形成されている必要はない。しかしながら、本発明の効果を一層際立たせるためには、粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相が形成されていることが好ましい。

【0124】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を有する場合、その沃化銀含有相の上記とは別の好ましい態様は、粒子表面から20nm以内の深さに沃化銀含有率が0.3~10モル%の領域を有するハロゲン化銀乳剤である。粒子表面から好ましくは10nm以内に沃化銀含有相を有することが好ましく、沃化銀含有率が0.5~10モル%の沃化銀含有相を有することが好ましく、0.5~5モル%の沃化銀含有相を有することが更に好ましい。この場合、沃化銀含有相は、必ずしも層状に形成されている必要はない。しかしながら、本発明の効果を一層際立たせるためには、粒子を取り囲むように層状に沃化銀含有相が形成されていることが好ましい。

【0125】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、または臭化物塩あるいは沃化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載され

る有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【0126】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化物乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは85%より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から行うのがよい。

【0127】

粒子内の深さ方向への臭化物あるいは沃化物イオン濃度の分布は、エッチング/TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、例えばPhi Evans社製TRIFTII型TOF-SIMSを用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書二次イオン質量分析法」丸善株式会社(1999年発行)に記載されている。エッチング/TOF-SIMS法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明の乳剤は、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物イオン濃度が減衰していることが好ましく、臭化物イオンは粒子内部で濃度極大を有することが好ましい。臭化銀の局所濃度は、臭化銀含有量がある程度高ければX線回折法でも測定することができる。

【0128】

本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。本発明の乳剤は粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。本発明の全粒子の球相当径の変動係数は20%以下であることが必要で、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。球相当径の変動係数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の、球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0129】

イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、 $0.7\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。球相当径 $0.6\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.48\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.5\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.40\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.4\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.32\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.24\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当する。

【0130】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子(即ち、特定のハロゲン化銀粒子)以外のハロゲン化銀粒子を含んでよい。しかしながら、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤は、全粒子の全投影面積の50%以上が本発明で定義されるハロゲン化銀粒子であることが必要で、80%以上で

あることが好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

【0131】

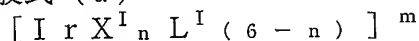
本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子が、少なくとも2種の異なる配位子を同一錯体中に有するIrを中心金属とする6配位錯体を含むものである場合、本発明の態様の1つであり、特に好ましい。該Irを中心金属とする6配位錯体としては、ハロゲン配位子および有機配位子を同一錯体中に含むIrを中心金属とする6配位錯体や、ハロゲン配位子およびハロゲン以外の無機配位子を同一錯体中に含むIrを中心金属とする6配位錯体がなかでも好ましい。ハロゲン配位子および有機配位子を同一錯体中に含むIrを中心金属とする6配位錯体とハロゲン配位子およびハロゲン以外の無機配位子を同一錯体中に含むIrを中心金属とする6配位錯体の両方を有することが更に好ましい。

【0132】

本発明で好ましく用いられるIrを中心金属とする6配位錯体は、下記一般式(α)で表される金属錯体である。

【0133】

一般式(α)



【0134】

一般式(α)において、 X^{I} はハロゲンイオンまたはシアヌ酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^{I} は X^{I} とは異なる任意の配位子を表す。 n は3、4または5を表し、 m は4-、3-、2-、1-、0または1+を表す。

ここで、3~5個の X^{I} は互いに同一でも異なってもよく、また L^{I} が複数存在する場合、複数の L^{I} は互いに同一でも異なってもよい。

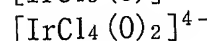
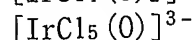
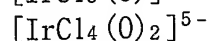
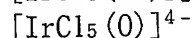
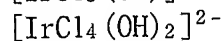
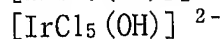
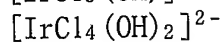
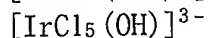
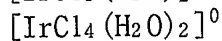
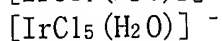
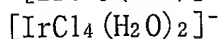
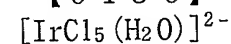
上記において、擬ハロゲン(ハロゲノイド)イオンとは、ハロゲンイオンに似た性質を有するイオンのことであり、例えば、シアヌ化物イオン(CN^-)、チオシアヌ酸イオン(SCN^-)、セレンシアヌ酸イオン(SeCN^-)、テルロシアヌ酸イオン(TeCN^-)、アジドジチオ炭酸イオン(SCSN_3^-)、シアヌ酸イオン(OCN^-)、雷酸イオン(ONC^-)、アジ化物イオン(N_3^-)等が挙げられる。

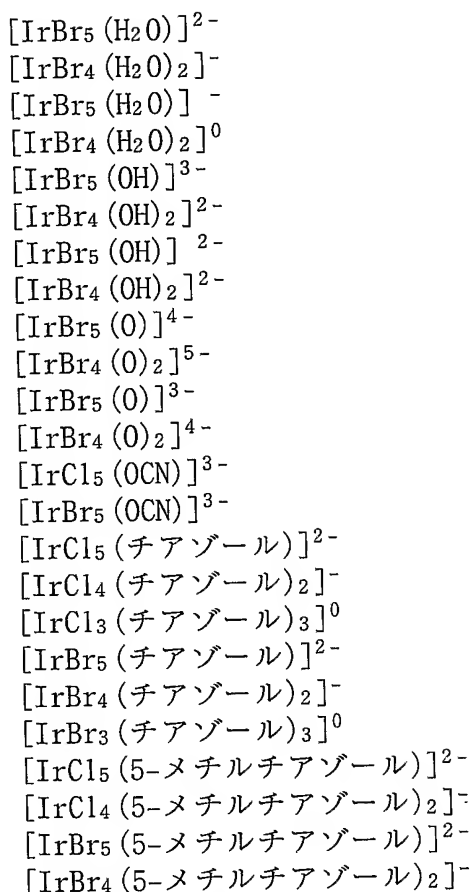
【0135】

X^{I} として好ましくはフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアヌ化物イオン、イソシアヌ酸イオン、チオシアヌ酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、または、アジ化物イオンであり、中でも塩化物イオン、および臭化物イオンであることが特に好ましい。 L^{I} には特に制限はなく、無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷を持っていたりも無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物または有機化合物であることが好ましい。

以下に一般式(α)で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0136】

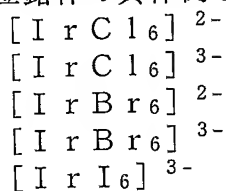




【0137】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体を有することが更に好ましい。この場合、6配位錯体中にCl、BrまたはIが混在していてもよい。Cl、BrまたはIをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

以下に、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体の具体例を挙げるが、本発明におけるイリジウムはこれらに限定されない。



【0138】

以上に挙げた金属錯体は陰イオンであり、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒に溶かして使うことができる。これらのイリジウム錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-3} モル添加することが好ましく、 1×10^{-8} モルから 1×10^{-5} モル添加することが最も好ましい。

【0139】

本発明において上記のイリジウム錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以

外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめイリジウム錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

【0140】

これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平4-208936号、特開平2-125245号、特開平3-188437号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5,252,451号および同第5,256,530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はないが、6個全てのリガンドがC1、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体は、臭化銀濃度極大部に含有させることが好ましい。

【0141】

本発明においては、イリジウム以外に他の金属イオンをハロゲン化銀粒子の内部及び／または表面にドーピングすることができ、用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、オスミウム、またはロジウムであることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および／または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、特に好ましくはフラン、チオフエン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

【0142】

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせである。本発明においては、イリジウムとこれらの化合物を併用することが好ましい。これらの化合物においてシアン化物イオンは、中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4,4'-ビピリジンで占められることが好ましい。

【0143】

最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-8} モルから 1×10^{-2} モル添加することが好ましく、 1×10^{-6} モルから 5×10^{-4} モル添加することが最も好ましい。ルテニウムおよびオスミウムを中心金属とした場合にはニトロシルイオン、チオニトロシルイオン、または水分子と塩化物イオンとを配位子として共に用いることも好ましい。より好ましくはペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体、または、ペンタクロロアqua錯体を形成することであり、ヘキサクロロ錯体を形成することも好ましい。これらの錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モルから

1×10^{-6} モル添加することが好ましく、より好ましくは 1×10^{-9} モルから 1×10^{-6} モル添加することである。

【0144】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感される。化学増感として金増感を行うことが好ましい。好ましい増感剤および増感方法は、特開2003-295375号公報の第14欄7行から第28欄40行に記載されている。

【0145】

本発明において、セレン金増感、硫黄金増感等のカルコゲン金増感を施すには、米国特許第6,638,705B1号明細書に記載のカルコゲン金アニオンを放出する増感剤を用いることが最も好ましい。好ましい化合物は、該特許の具体例として記載されており、本発明の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0146】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭62-215272号公報の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更にEP0447647号公報に記載された5-アリアルアミノ-1,2,3,4-チアトリアゾール化合物（該アリアル残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0147】

また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平11-109576号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平11-327094号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式(S1)で表されるもので、段落番号0036～0071は本明細書に取り込むことができる。）、特開平11-143011号公報に記載のスルホ置換のカテコールやヒドロキノン類（例えば、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゼンジスルホン酸、3,4-ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、2,3-ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、2,5-ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、3,4,5-トリヒドロキシベンゼンジスルホン酸及びこれらの塩など）、米国特許第5,556,741号明細書の一般式(A)で表されるヒドロキシルアミン類（米国特許第5,556,741号明細書の第4欄の第56行～第11欄の第22行の記載は本発明においても好ましく適用され、本明細書の一部として取り込まれる）、特開平11-102045号公報の一般式(I)～(III)で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

【0148】

【ハロゲン化銀カラー写真感光材料】

次に、本発明に関わるハロゲン化銀カラー写真感光材料について説明する。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の構成は、上述のように、支持体上に、イエロー発色青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有する。イエロー発色青感光性ハロゲン化銀乳剤層はイエロー色素形成カプラーを含有するイエロー発色層として、マゼンタ発色緑感光性ハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ色素形成カプラーを含有するマゼンタ発色層、シアン発色赤感光性ハロゲン化銀乳剤層は前記シアン色素形成カプラーを含有するシアン発色層として機能する。イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有している。

【0149】

本発明の感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。

例えば、写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレート

などの透明フィルム、更には、2, 6-ナフタレンジカルボン酸 (NDC A) とエチレングリコール (E G) とのポリエステルや NDC A とテレフタル酸と E G とのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。本発明においては、反射型支持体 (又は反射支持体とも称す) が好ましく、反射型支持体としては、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層 (ラミネート層) の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0150】

本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず (例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン)、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン (例えばポリプロピレン、ポリエチレン) から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の密度は $0.40 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ であることが好ましく、 $0.50 \sim 0.70 \text{ g/ml}$ がより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は $0.05 \sim 0.2$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.15$ がさらに好ましい。

【0151】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側 (裏面) にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、さらに密度が $0.7 \sim 1.1 \text{ g/ml}$ であることが好ましい。本発明における反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平 10-333277 号公報、同 10-333278 号公報、同 11-52513 号公報、同 11-65024 号公報、EP 0880065 号明細書、及び EP 0880066 号明細書に記載されている例が挙げられる。

【0152】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、別途形成してもよい。前記蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていないが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して $0.0005 \sim 3$ 質量% であり、更に好ましくは $0.001 \sim 0.5$ 質量% である。

【0153】

反射型支持体としては、透過型支持体、又は上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性又は第 2 種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0154】

また、本発明の感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を $0.35 \sim 0.8$ の範囲に設定するのが好ましい。

【0155】

本発明の感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許 EP 0,337,490 A2 号明細書の第 27~76 頁に記載の、処理により

脱色可能な染料（中でもオキソノール系染料）を感光材料の680nmに於ける光学反射濃度が0.70以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2～4価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを12質量%以上（より好ましくは14質量%以上）含有させるのが好ましい。

【0156】

本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0337490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許EP0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平5-127324号公報、同5-127325号公報、同5-216185号公報に記載された水溶性染料が好ましい。

【0157】

本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちに一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては400nm～700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

【0158】

着色層を形成するためには、任意の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号公報の3頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-7931号公報の3頁右上欄から11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号公報に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、例えば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号公報の第4～13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号公報の第18～26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号明細書、同3,459,563号明細書に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0159】

本発明の感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙ディスプレイ感光材料、デジタルカラープルーフ、映画用カラーポジ、映画用カラーネガ等に用いられるが、中でも、ディスプレイ感光材料、デジタルカラープルーフ、映画用カラーポジ、カラー反転印画紙、カラー印画紙が好ましく、特にカラー印画紙として用いるのが好ましい。カラー印画紙は、上述のように、イエロー発色青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色緑感光性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色赤感光性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色赤感光性ハロゲン化銀乳剤層である。

【0160】

しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

青感光性ハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されても構わないが、該青感光性ハロゲン化銀乳剤層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、緑感光性ハロゲン化銀乳剤層又は赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、青感光性ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。

【0161】

更に、B l i x 退色の低減の観点からは、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からは赤感光性ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタ及びシアンのそれぞれの発色層は2層又は3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号公報、同9-114035号公報、同10-246940号公報、米国特許第5, 576, 159号明細書等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0162】

本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号公報、特開平2-33144号公報、欧州特許EP0, 355, 660A2号明細書に記載されているもの、特に欧州特許EP0, 355, 660A2号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号公報、同4-359249号公報、同4-313753号公報、同4-270344号公報、同5-66527号公報、同4-34548号公報、同4-145433号公報、同2-854号公報、同1-158431号公報、同2-90145号公報、同3-194539号公報、同2-93641号公報、欧州特許公開第0520457A2号明細書等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0163】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについては、下記表1に示す特許文献の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0164】

【表 1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カプラーの 乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0165】

本発明において用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーとしては、その他、特開昭62-215272号公報の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号公報の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右上欄6行目～35頁右下欄11行目やEP0355, 660A2号明細書の第4頁15行目～

27行目、5頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目に記載のカプラーも有用である。

また、本発明はWO98/33760号明細書の一般式(I I)及び(I I I)、特開平10-221825号公報の一般式(D)で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

【0166】

本発明に使用可能なシアン色素形成カプラー(単に、「シアンカプラー」という場合がある)としては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平5-313324号公報の一般式(I)又は(I I)で表されるカプラー及び特開平6-347960号公報の一般式(I)で表されるカプラー並びにこれらの特許に記載されている例示カプラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカプラーも好ましく、例えば、特開平10-333297号公報に記載の一般式(ADF)で表されるシアンカプラーが好ましい。上記以外のシアンカプラーとしては、欧州特許EP0488248号明細書及びEP0491197A1号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカプラー、米国特許第5,888,716号明細書に記載の2,5-ジアシルアミノフェノールカプラー、米国特許第4,873,183号明細書、同第4,916,051号明細書に記載の6位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラー、特に、特開平8-171185号公報、同8-311360号公報、同8-339060号公報に記載の6位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラーも好ましい。

【0167】

また、特開平2-33144号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許EP0333185A2号明細書に記載の3-ヒドロキシピリジン系シアンカプラー(中でも具体例として列挙されたカプラー(42)の4当量カプラーに塩素離脱基をもたせて2当量化したものや、カプラー(6)や(9)が特に好ましい)や特開昭64-32260号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー(中でも具体例として列挙されたカプラー例3、8、34が特に好ましい)、欧州特許EP0456226A1号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許EP0484909号明細書に記載のピロロイミダゾール型シアンカプラーを使用することもできる。

【0168】

なお、これらのシアンカプラーのうち、特開平11-282138号公報に記載の一般式(I)で表されるピロロアゾール系シアンカプラーが特に好ましく、該特許の段落番号0012～0059の記載は例示シアンカプラー(1)～(47)を含め、本願にそのまま適用され、本願の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0169】

本発明に用いられるマゼンタ色素形成カプラー(単に、「マゼンタカプラー」という場合がある)としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラズロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号公報に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭61-65246号公報に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号公報に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第226,849A号明細書や同第294,785A号明細書に記載されたような6位にアルコキシ基やアリーールオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。

【0170】

特に、マゼンタカプラーとしては特開平8-122984号公報に記載の一般式(M-I)で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該特許文献の段落番号0009～0026はそのまま本発明に適用され、本明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号明細書、同第884640号明細書に記載の3位と6位の

両方に立体障害基を有するピラゾロアゾールカプラーも好ましく用いられる。

【0171】

また、イエロー色素形成カプラー（単に、「イエローカプラー」という場合がある）としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許EP0447969A1号明細書に記載のアシル基に3～5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許EP0482552A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第953870A1号明細書、同第953871A1号明細書、同第953872A1号明細書、同第953873A1号明細書、同第953874A1号明細書、同第953875A1号明細書等に記載のピロール-2又は3-イル若しくはインドール-2又は3-イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーまたは特開2003-173007号公報に記載のアシル基にヘテロ環が置換したアセトアニリド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラー、またはアシル基にヘテロ環が置換したアセトアニリド型イエローカプラーの使用が好ましい。

【0172】

これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。が好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラー、またはアシル基にヘテロ環が置換したアセトアニリド型イエローカプラーの使用が好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【0173】

本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（又は不存在下で）ロードブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号明細書）に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0174】

本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。

例えば、特開平5-333501号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号明細書、米国特許第4,923,787号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号公報、特開平10-282615号公報及び独国特許第19629142A1号明細書等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号明細書、欧州特許第839623A1号明細書、欧州特許第842975A1号明細書、独国特許19806846A1号明細書及び仏国特許第2760460A1号明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0175】

本発明においては、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号公報、同55-152776号公報、特開平5-197074号公報、同5-232630号公報、同5-307232号公報、同6-211813号公報、同8-53427号公報、同8-234364号公報、同8-239368号公報、同9-3106

7号公報、同10-115898号公報、同10-147577号公報、同10-182621号公報、独国特許第19739797A号明細書、欧州特許第711804A号明細書及び特表平8-501291号公報等に記載されている化合物を使用できる。

【0176】

本発明の感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0177】

本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0~7.0が好ましく、より好ましくは4.0~6.5である。

【0178】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としては、フッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

【0179】

本発明の感光材料は、感光材料を露光処理する画像形成装置の具体的例で示したように、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができる。

【0180】

本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源(SHG)等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源(SHG)を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0181】

本発明の感光材料は、発光波長420nm~460nmの青色レーザーのコヒーレント光により像露光することが好ましい。青色レーザーの中でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。

【0182】

ここで、レーザー光源として具体的には、波長430~450nmの青色半導体レーザー(2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学(株)発表)、半導体レーザー(発振波長:約940nm)を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約470nmの青色レーザー、半導体レーザー(発振波長:約1060nm)を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザー、波長約68

5 nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG）、波長約650 nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）などが好ましく用いられる。

【0183】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わせて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を300 dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 1×10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 1×10^{-6} 秒以下である。

【0184】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることで好ましく用いることができる。前記現像システムとしては、特開平10-333253号公報に記載の自動プリント並びに現像システム、特開2000-10206号公報に記載の感光材料搬送装置、特開平11-215312号公報に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平11-88619号公報並びに特開平10-202950号公報に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平10-210206号公報に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び特開2000-310822号公報に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

【0185】

本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。

【0186】

本発明の感光材料の処理には、特開平2-207250号公報の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号公報の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0187】

本発明の感光材料は、迅速処理適性を有する感光材料として好ましく適用される。迅速処理を行う場合には、発色現像時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは25秒以下6秒以上、より好ましくは20秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは25秒以下6秒以上、より好ましくは20秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは60秒以下、更に好ましくは40秒以下6秒以上である。

【0188】

なお、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着浴に向けて空气中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定化液に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0189】

本発明の感光材料においては、発色現像時間は、特に20秒以下（好ましくは6～20秒、さらに好ましくは6～15秒）が好ましい。ここで、本発明において、20秒以下の

発色現像時間でカラー現像処理するとは、上記の発色現像時間が20秒以下であること（カラー現像処理全体の時間ではない）を意味するものである。

【実施例】

【0190】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0191】

[実施例1]

（青感層乳剤BH-1の調製）（比較例）

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が60%の時点から80%の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上りのハロゲン化銀1モルあたり1.5モル%）および $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(5\text{-メチルチアゾール})]$ および $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ および $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ を添加した。硝酸銀の添加が94%終了した時点で沃化カリウム（出来上りのハロゲン化銀1モルあたり0.27モル%）を激しく攪拌しながら添加した。得られた乳剤粒子は、辺長0.54 μm 、変動係数8.5%の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤に沈降脱塩処理を施した後、ゼラチンと、化合物Ab-1、Ab-2、Ab-3、および硝酸カルシウムを添加し再分散を行った。

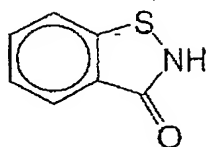
【0192】

再分散した乳剤を40℃で溶解し、増感色素Dye-1を分光増感が最適になるように添加した。次に、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、硫黄増感剤としてトリエチルチオ尿素、金増感剤として化合物-1を添加して、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-3で表される繰り返し単位2または3が主成分の化合物（末端 X_1 および X_2 はヒドロキシル基）、化合物-4および臭化カリウムを添加して化学増感を終了した。こうして得られた乳剤を乳剤BH-1とした。

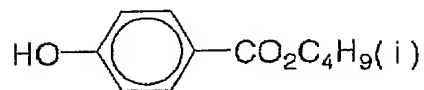
【0193】

【化19】

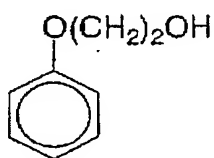
(Ab-1) 防腐剤



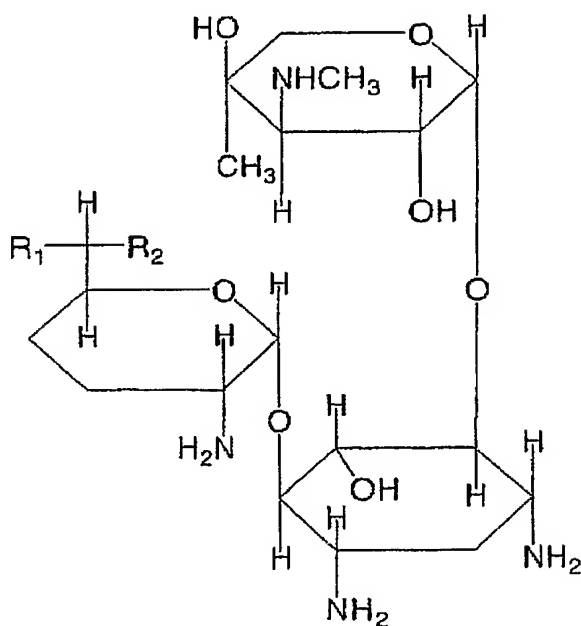
(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



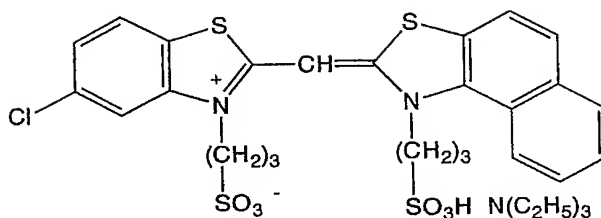
	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

a, b, c, d の 1 : 1 : 1 : 1 混合物 (モル比)

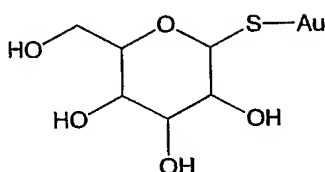
【0194】

【化 20】

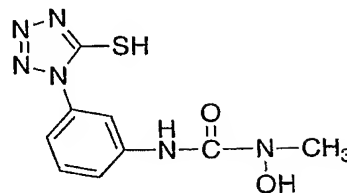
増感色素 Dye-1



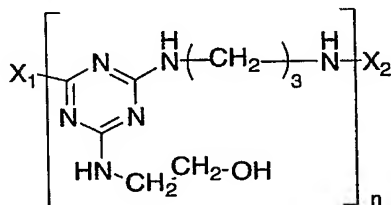
化合物-1



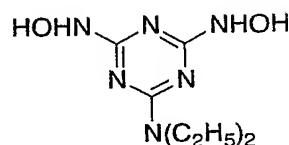
化合物-2



化合物-3



化合物-4



【0195】

(青感層乳剤 BL-1 の調製) 比較例

乳剤 BH-1 の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長 0.44 μm、変動係数 9.5% の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤を再分散後、添加される各種化合物の量を BH-1 のから変更する以外は同様にして乳剤 BL-1 を調製した。

【0196】

(青感層乳剤 BH-2 ~ 4 の調製) 本発明

更に乳剤 BH-1 とは後熟時に添加した増感色素 Dye-1 を S-12、S-26 または S-38 にそれぞれ等モル量 (全量) 置き換えたことのみ異なる乳剤をそれぞれ乳剤 BH-2、BH-3、または BH-4 とした。

【0197】

(青感層乳剤 BL-2 ~ 4 の調製) 本発明

更に乳剤 BL-1 とは後熟時に添加した増感色素 Dye-1 を S-12、S-26 または S-38 にそれぞれ等モル量 (全量) 置き換えたことのみ異なる乳剤をそれぞれ乳剤 BL-2、BL-3、または BL-4 とした。

【0198】

(青感層乳剤 BH-5 の調製) 本発明

更に乳剤 BH-1 とは後熟時に添加したベンゼンチオ硫酸ナトリウムの代わりに無機硫黄を加えたことのみ異なる乳剤を乳剤 BH-5 とした。

【0199】

(青感層乳剤 BL-5 の調製) 本発明

更に乳剤 BL-1 とは後熟時に添加したベンゼンチオ硫酸ナトリウムの代わりに無機硫黄を加えたことのみ異なる乳剤を乳剤 BL-5 とした。

【0200】

(青感層乳剤BH-6の調製) 本発明

更に乳剤BH-1とは後熟時に添加したベンゼンチオ硫酸ナトリウムの80モル%をZ-8に代えたことのみ異なる乳剤を乳剤BH-6とした。

【0201】

(青感層乳剤BL-6の調製) 本発明

更に乳剤BL-1とは後熟時に添加したベンゼンチオ硫酸ナトリウムの80モル%をZ-8に代えたことのみ異なる乳剤を乳剤BL-6とした。

【0202】

(青感層乳剤BH-7の調製) 本発明

更に乳剤BH-1とは後熟時に添加した増感色素Dye-1の80モル%をS-12とS-38 (S-12とS-38は等モル使用) に変更したことのみ異なる乳剤をそれぞれ乳剤BH-7とした。

【0203】

(青感層乳剤BL-7の調製) 本発明

更に乳剤BL-1とは後熟時に添加した増感色素Dye-1の80モル%をS-12とS-38 (S-12とS-38は等モル使用) に変更したことのみ異なる乳剤をそれぞれ乳剤BL-7とした。

【0204】

(緑感層乳剤GH-1の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム (出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%) を同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$ および $K_2[RhBr_5(H_2O)]$ を添加した。得られた乳剤粒子は、辺長 $0.45\mu m$ 、変動係数8.0%の単分散立方体臭塩化銀粒子であった。この乳剤に前記と同様に沈降脱塩処理および再分散を施した。

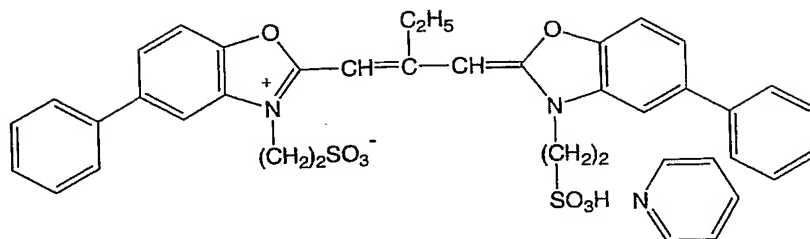
【0205】

この乳剤を40℃で溶解し、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、p-グルタルアミドフェニルジスルフィド、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム5水和物および金増感剤として(ビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレート)を添加し、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-4および臭化カリウムを添加した。更に乳剤調製工程の途中で増感色素として、増感色素S-101、S-102、S-103およびS-104を添加することにより分光増感を行った。こうして得られた乳剤を乳剤GH-1とした。

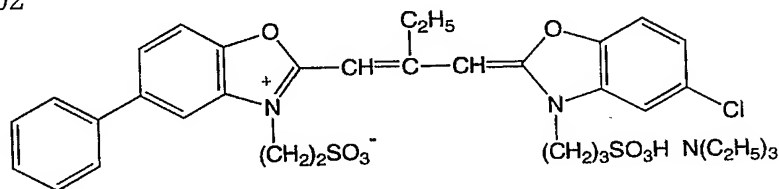
【0206】

【化 2 1】

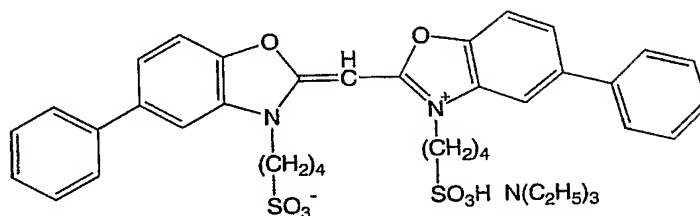
増感色素 S-101



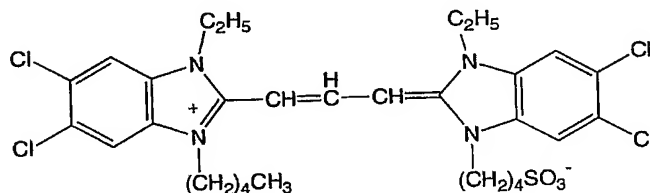
増感色素 S-102



増感色素 S-103



増感色素 S-104



【0207】

(赤感層用乳剤 RH-1 の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.5 モル%）を同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が 60% の時点から 80% の時点にかけて、 $\text{Cs}_2 [\text{OsCl}_5 (\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $\text{K}_4 [\text{Ru} (\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2 [\text{IrCl}_6]$ を添加した。得られた乳剤粒子は立方体辺長 0.40 μm 、変動係数 10% の単分散立方体臭化銀乳剤粒子であった。得られた乳剤に前記と同様にして沈降脱塩処理および再分散を行った。

【0208】

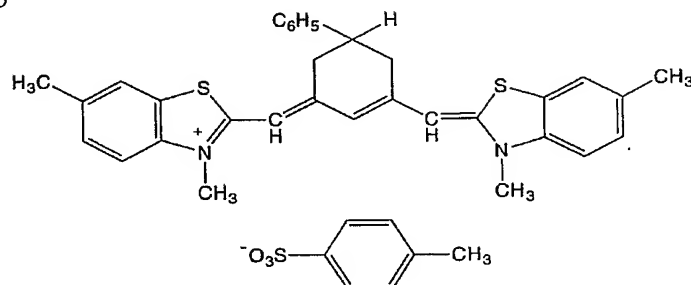
この乳剤を 40℃ で溶解し、増感色素 S-105、化合物-5、硫黄増感剤としてトリエチルチオ尿素および金増感剤として化合物-1 を添加し、化学増感が最適になるように熟

成した。その後、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-4、および臭化カリウムを添加した。こうして得られた乳剤を乳剤RH-1とした。

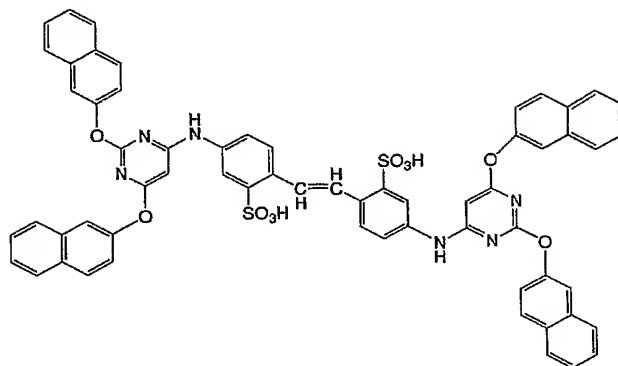
【0209】

【化22】

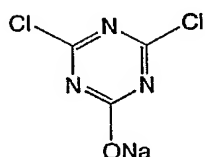
増感色素S-105



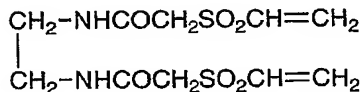
化合物-5



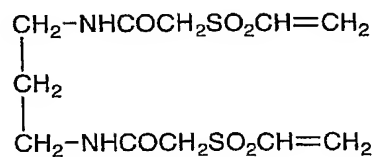
(H-1) 硬膜剤



(H-2) 硬膜剤



(H-3) 硬膜剤



【0210】

(第一層塗布液調製)

イエローカプラー (Ex-Y) 34 g、色像安定剤 (Cpd-1) 1 g、色像安定剤 (Cpd-2) 1 g、色像安定剤 (Cpd-8) 8 g、色像安定剤 (Cpd-18) 1 g、色像安定剤 (Cpd-19) 2 g、色像安定剤 (Cpd-20) 15 g、色像安定剤 (Cpd-21) 1 g、色像安定剤 (Cpd-23) 15 g、添加剤 (ExC-1) 0.1 g、色像安定剤 (UV-A) 1 gを溶媒 (Solv-4) 23 g、溶媒 (Solv-6) 4 g、溶媒 (Solv-9) 23 g及び酢酸エチル60 mlに溶解し、この液を4 gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む20質量%ゼラチン水溶液270 g中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて900 gの乳化分散物Aを調製した。

一方、前記乳化分散物Aと前記乳剤BH-1、BL-1を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0211】

(第二～第七層塗布液調製)

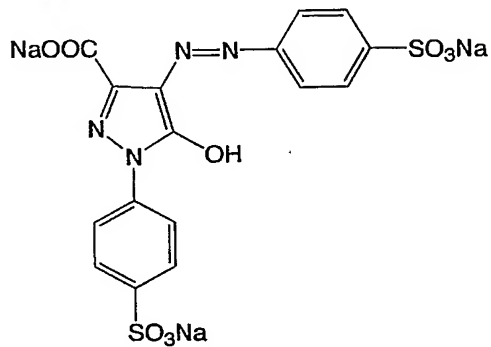
第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、(H-1)、(H-2)、(H-3) 硬膜剤を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3、及びAb-4をそれぞれ全量が 14.0 mg/m^2 、 62.0 mg/m^2 、 5.0 mg/m^2 及び 10.0 mg/m^2 となるように添加した。

【0212】

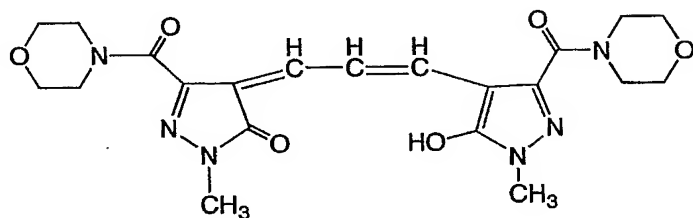
1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、第二層、第四層、および第六層、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 となるように添加した。青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル添加した。赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス(重量比1:1、平均分子量200000~400000)を 0.05 g/m^2 を添加した。第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。各層にポリスチレンスルホン酸ナトリウムを必要に応じて加え塗布液の粘度を調節した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料(カッコ内は塗布量を表す)を添加した。

【0213】

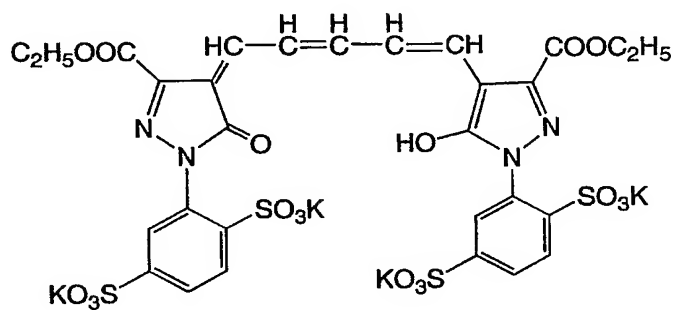
【化 2 3】



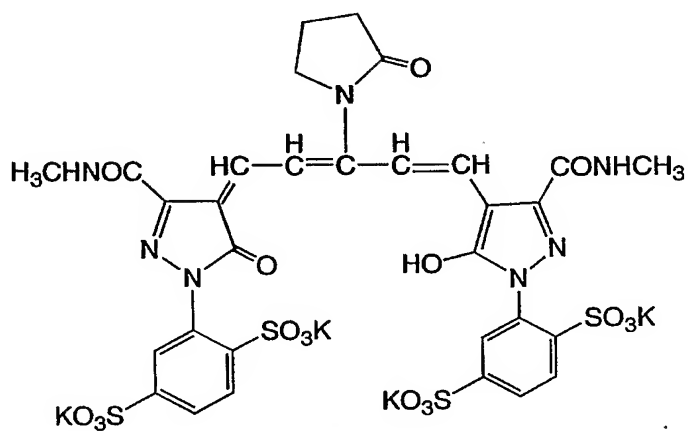
(2 mg/m²)



(3 mg/m²)



(10 mg/m²)



(16 mg/m²)

【0 2 1 4】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO_2 ; 含有率 16 質量%、 ZnO ; 含有率 4 質量%)、蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン (含有率 0.03 質量%) および青味染料 (群青、含有率 0.33 質量%) を含む。ポリエチレン樹脂の量は 29.2 g/m^2)

第一層 (青色感光性乳剤層)

乳剤 (BH-1 と BL-1 の 5 : 5 混合物 (銀モル比))	0.16
ゼラチン	1.32
イエローカプラー (EX-Y)	0.34
色像安定剤 (Cpd-1)	0.01
色像安定剤 (Cpd-2)	0.01
色像安定剤 (Cpd-8)	0.08
色像安定剤 (Cpd-18)	0.01
色像安定剤 (Cpd-19)	0.02
色像安定剤 (Cpd-20)	0.15
色像安定剤 (Cpd-21)	0.01
色像安定剤 (Cpd-23)	0.15
添加剤 (EXC-1)	0.001
色像安定剤 (UV-A)	0.01
溶媒 (Solv-4)	0.23
溶媒 (Solv-6)	0.04
溶媒 (Solv-9)	0.23

【0215】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.78
混色防止剤 (Cpd-4)	0.05
混色防止剤 (Cpd-12)	0.01
色像安定剤 (Cpd-5)	0.006
色像安定剤 (Cpd-6)	0.05
色像安定剤 (UV-A)	0.06
色像安定剤 (Cpd-7)	0.006
溶媒 (Solv-1)	0.06
溶媒 (Solv-2)	0.06
溶媒 (Solv-5)	0.07
溶媒 (Solv-8)	0.07

【0216】

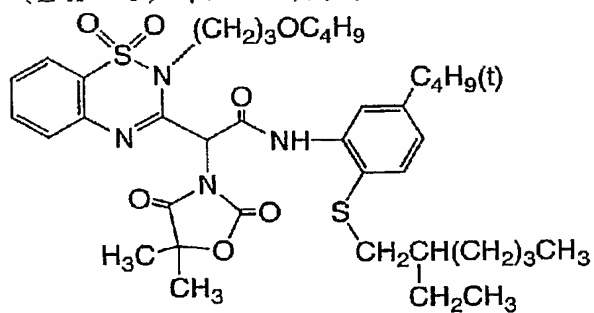
第三層 (緑色感光性乳剤層)

乳剤 (GH-1)	0.12
ゼラチン	0.95
マゼンタカプラー (EXM)	0.12
紫外線吸収剤 (UV-A)	0.03
色像安定剤 (Cpd-2)	0.01
色像安定剤 (Cpd-6)	0.08
色像安定剤 (Cpd-7)	0.005
色像安定剤 (Cpd-8)	0.01
色像安定剤 (Cpd-9)	0.01
色像安定剤 (Cpd-10)	0.005
色像安定剤 (Cpd-11)	0.0001
色像安定剤 (Cpd-20)	0.01
溶媒 (Solv-3)	0.06
溶媒 (Solv-4)	0.12

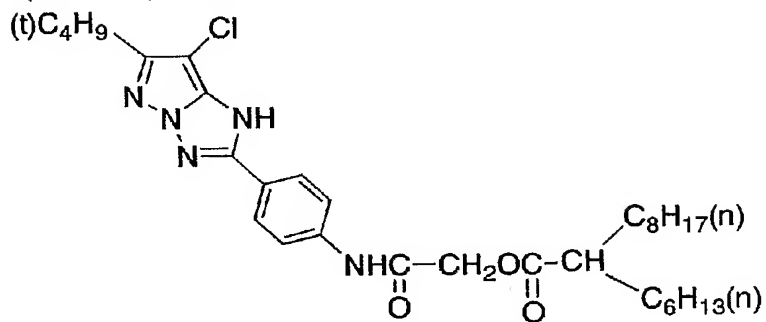
溶媒 (S o l v - 6)	0. 0 5
溶媒 (S o l v - 9)	0. 1 6
【0217】	
第四層 (混色防止層)	
ゼラチン	0. 6 5
混色防止剤 (C p d - 4)	0. 0 4
混色防止剤 (C p d - 1 2)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 0 0 5
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 0 4
色像安定剤 (U V - A)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 0 5
溶媒 (S o l v - 1)	0. 0 5
溶媒 (S o l v - 2)	0. 0 5
溶媒 (S o l v - 5)	0. 0 6
溶媒 (S o l v - 8)	0. 0 6
【0218】	
第五層 (赤色感光性乳剤層)	
乳剤 (R H - 1)	0. 1 0
ゼラチン	1. 1 1
シアンカプラー (E x C - 1)	0. 1 1
シアンカプラー (E x C - 2)	0. 0 1
シアンカプラー (E x C - 3)	0. 0 4
色像安定剤 (C p d - 1)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 0 4
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0. 0 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 4)	0. 0 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 5)	0. 1 8
色像安定剤 (C p d - 1 6)	0. 0 0 2
色像安定剤 (C p d - 1 7)	0. 0 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d - 1 9)	0. 0 4
色像安定剤 (U V - 5)	0. 1 0
溶媒 (S o l v - 5)	0. 1 9
【0219】	
第六層 (紫外線吸収層)	
ゼラチン	0. 3 4
紫外線吸収剤 (U V - B)	0. 2 4
化合物 (S 1 - 4)	0. 0 0 1 5
溶媒 (S o l v - 7)	0. 1 1
【0220】	
第七層 (保護層)	
ゼラチン	0. 8 2
添加剤 (C p d - 2 2)	0. 0 3
流動パラフィン	0. 0 2
界面活性剤 (C p d - 1 3)	0. 0 2
【0221】	

【化 24】

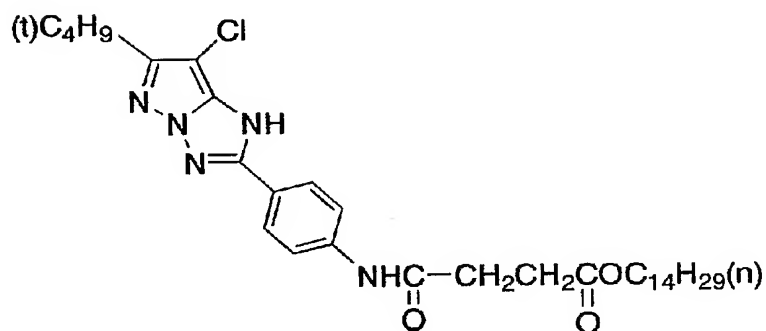
(Ex-Y) イエローカプラー



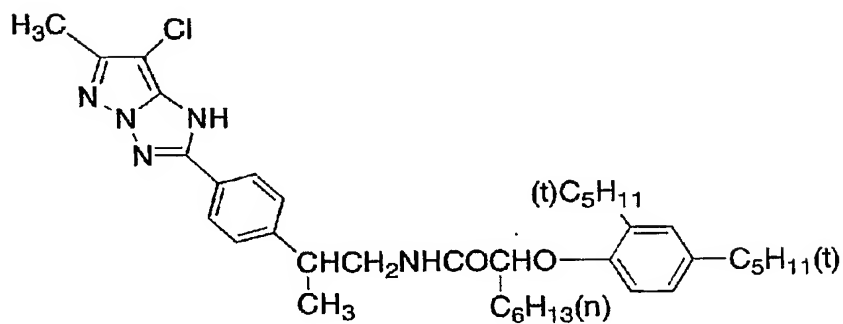
(Ex-M) マゼンタカプラー



と



と

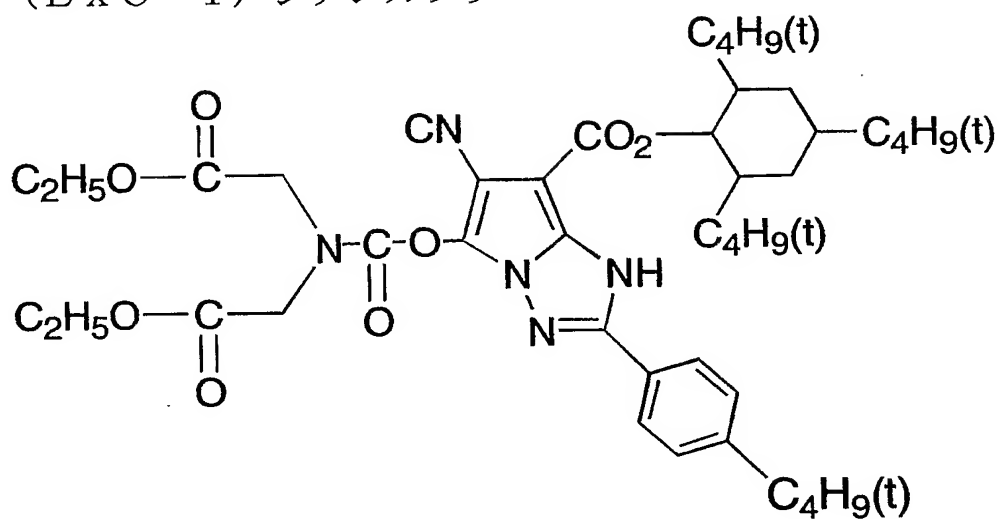


の 40 : 40 : 20 混合物(モル比)

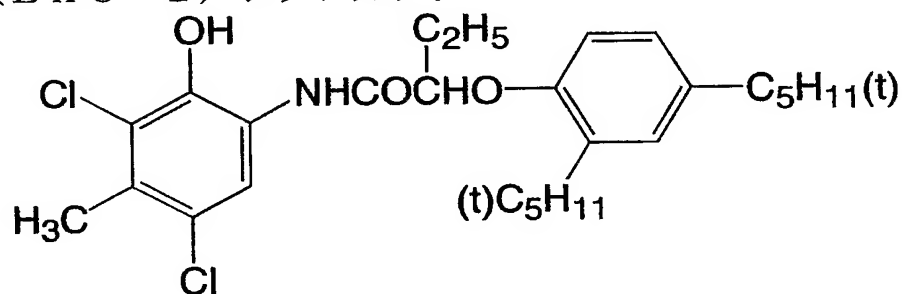
【0222】

【化 25】

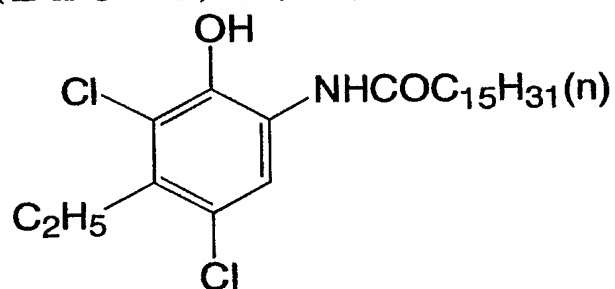
(E x C - 1) シアンカプラー



(E x C - 2) シアンカプラー



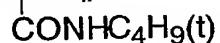
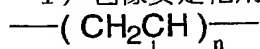
(E x C - 3) シアンカプラー



【0223】

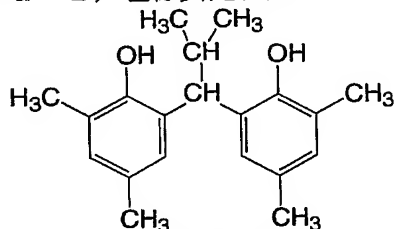
【化 26】

(Cpd-1) 色像安定化剤

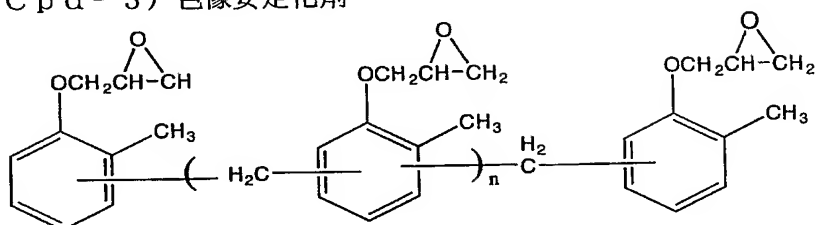


数平均分子量 60,000

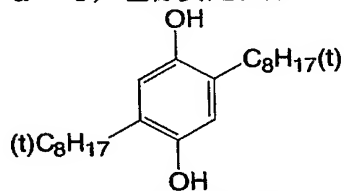
(Cpd-2) 色像安定化剤



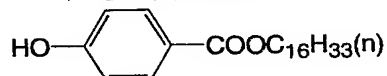
(Cpd-3) 色像安定化剤

 $n = 7 \sim 8$ (平均値)

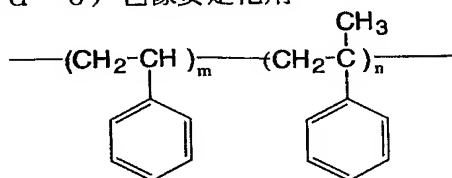
(Cpd-4) 色像安定化剤



(Cpd-5) 色像安定化剤



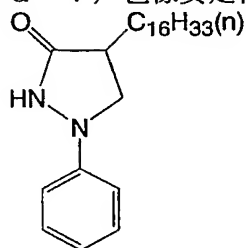
(Cpd-6) 色像安定化剤

数平均分子量 600、 $m/n = 10/90$

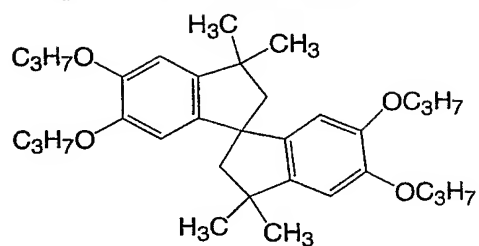
【0224】

【化 27】

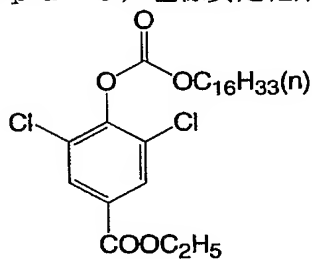
(Cpd-7) 色像安定化剤



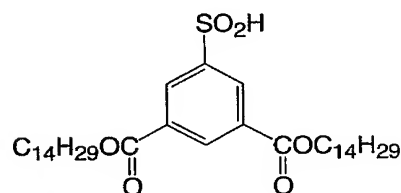
(Cpd-8) 色像安定化剤



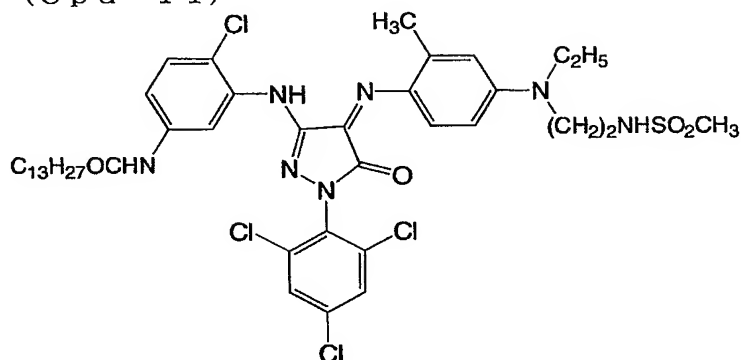
(Cpd-9) 色像安定化剤



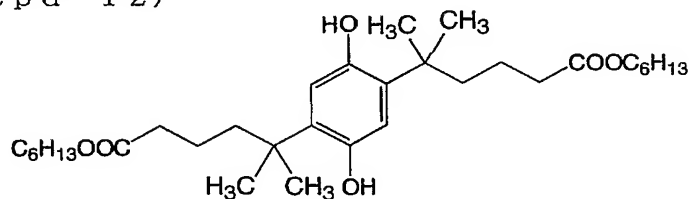
(Cpd-10) 色像安定化剤



(Cpd-11)



(Cpd-12)

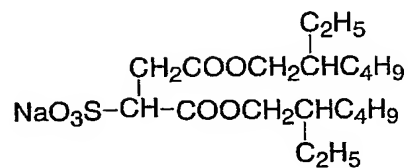


【0225】

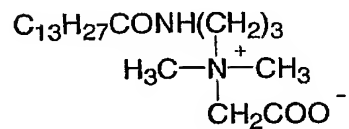
【化 28】

(Cpd-13) (a) / (b) / (c) の 6 : 2 : 2 混合物 (モル比)

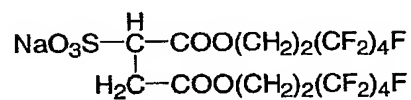
(a)



(b)



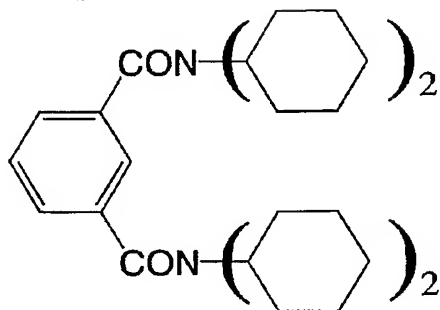
(c)



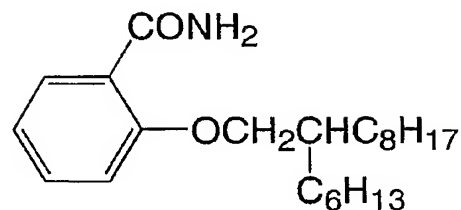
【0226】

【化 29】

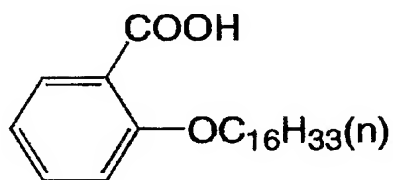
(C p d - 14)



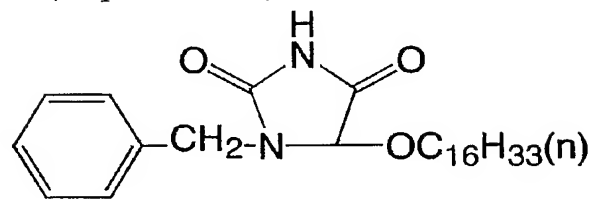
(C p d - 15)



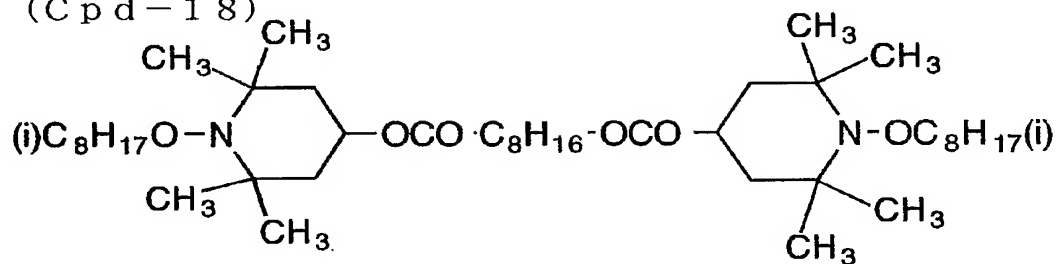
(C p d - 16)



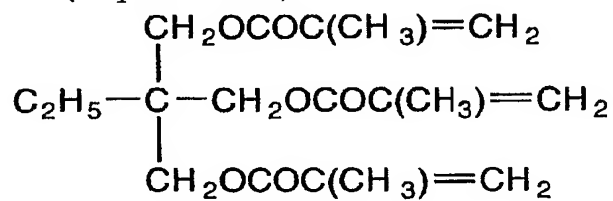
(C p d - 17)



(C p d - 18)



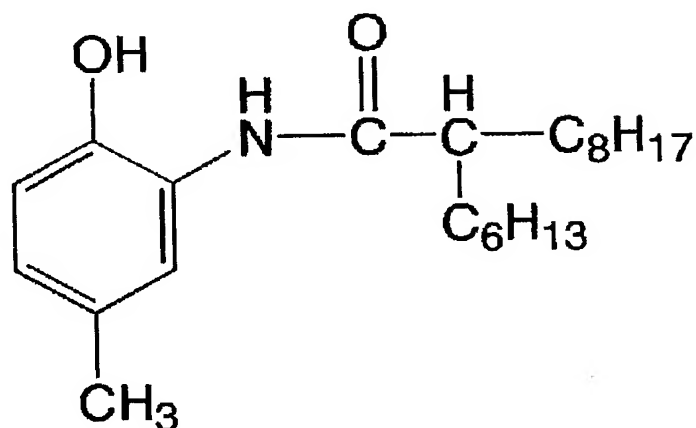
(C p d - 19)



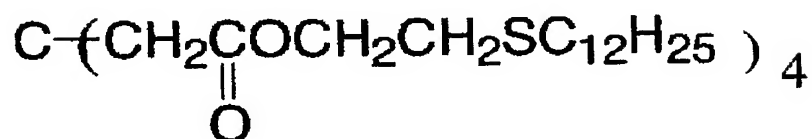
【0227】

【化 30】

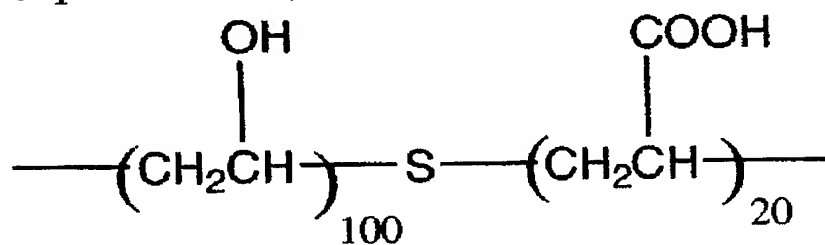
(C p d - 20)



(C p d - 21)



(C p d - 22)



(質量比)

(C p d - 23)

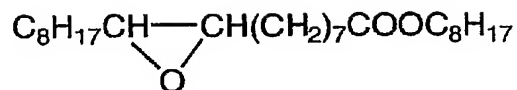
日本化薬株式会社製

KAYARAD DPCA-30

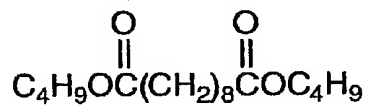
【0228】

【化31】

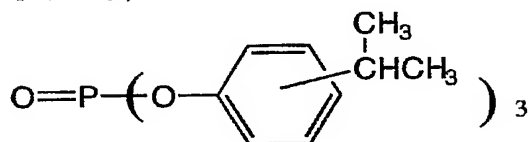
(Solv-1)



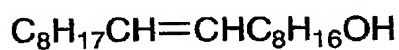
(Solv-3)



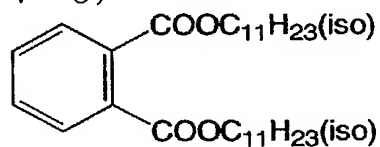
(Solv-5)



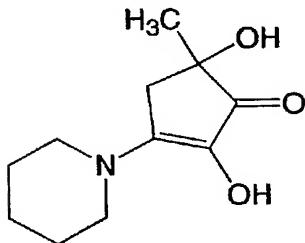
(Solv-6)



(Solv-8)

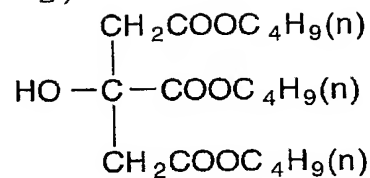


(S1-4)

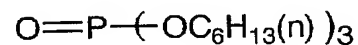


【0229】

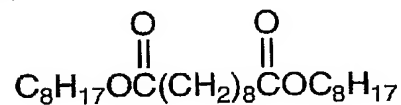
(Solv-2)



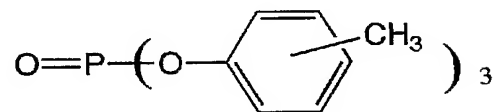
(Solv-4)



(Solv-7)



(Solv-9)

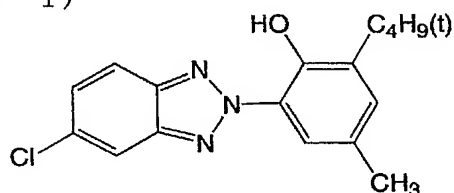


【化 3 2】

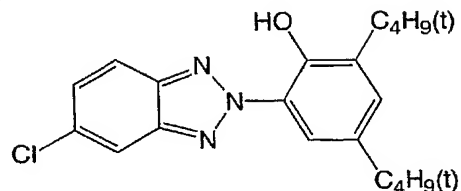
UV-A : (UV-1) / (UV-4) / (UV-5) = 1 / 7 / 2 の混合物 (質量比)

UV-B : (UV-1) / (UV-2) / (UV-3) / (UV-4) / (UV-5)
= 1 / 1 / 2 / 3 / 3 の混合物 (質量比)

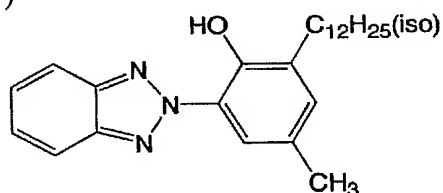
(UV-1)



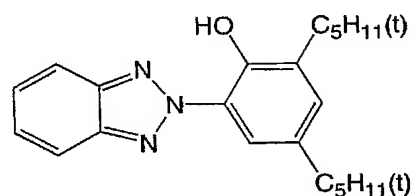
(UV-2)



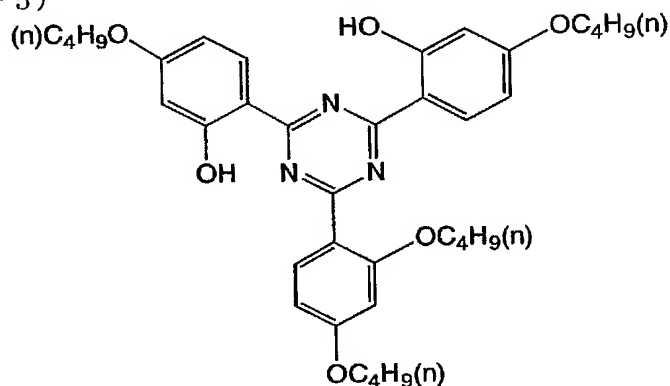
(UV-3)



(UV-4)



(UV-5)



【0230】

以上のようにして作成した試料を試料001とした。試料001とは、青色感光性乳剤層のハロゲン化銀乳剤を表2のように変更した試料を作成し、試料002~007とした。青色感光性乳剤層の2乳剤の銀モル比は、試料001と同一とした。

【0231】

【表 2】

表 2

試料	青色感光性乳剤層	緑色感光性乳剤層	赤色感光性乳剤層
001	BH-1 / BL-1	GH-1	RH-1
002	BH-2 / BL-2	GH-1	RH-1
003	BH-3 / BL-3	GH-1	RH-1
004	BH-4 / BL-4	GH-1	RH-1
005	BH-5 / BL-5	GH-1	RH-1
006	BH-6 / BL-6	GH-1	RH-1
007	BH-7 / BL-7	GH-1	RH-1

【0232】

上記の各試料を127mm幅のロール状に加工し、ロール状のまま40℃60%RH7日間保管した加工品をデジタルミニラボ フロンティア350（富士写真フイルム社製）改造機を用い、下記A、Bの副走査搬送速度でグレー均一露光した。更に露光はせずに同様に下記A、Bの副走査搬送速度で搬送部を通過させた。副走査ローラ対はフロンティア350のローラをそのまま使用した。

A；副走査搬送速度80mm/sec

B；副走査搬送速度100mm/sec

本試験は35℃80%RHの恒温室内にデジタルミニラボ及び感光材料を持ち込み、十分一定環境になったところで実験を開始した。

次に、上記フロンティア350の副走査露光部の駆動ローラを金属軸表面に樹脂ビーズを含有した約50μmの厚みを有したウレタンコート処理を施したハードローラ（駆動側）とし、ニップローラ側を硬度A55度のゴム層（EPDM製）のを有したローラを使用した副走査ローラ対に変更したことの異なる改造機によって同様の実験を行った。

【0233】

レーザー光源としては、半導体レーザー（発振波長 約940nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約470nmの青色レーザー、半導体レーザー（発振波長 約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザーおよび波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）を用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより副走査搬送方向に対して垂直方向（主走査方向）に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、80μmで、走査ピッチは42.3μm（600dpi）であり、1画素あたりの露光時間は、7～8×10⁻⁸秒であった。半導体レーザーは温度による光量変化を抑えるために、ペルチェ素子を用いて温度を一定にした。

【0234】

上記の試料007を用いて、下記の処理工程にて発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の2倍となるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。このランニング処理液を用いて、各感光材料を、下記処理工程で処理した。

【0235】

処理工程	温度	時間	補充量*
発色現像	45.0℃	17秒	35mL
漂白定着	40.0℃	17秒	30mL
リンス1	45.0℃	4秒	—
リンス2	45.0℃	4秒	—
リンス3 **	45.0℃	3秒	—
リンス4	45.0℃	5秒	121mL
乾燥	80℃	15秒	

（注）

* 感光材料1m²あたりの補充量

** 富士写真フイルム（株）製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス3に装着し、リンス3からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール（RC50D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンス4に供給し、濃縮液はリンス3に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50～300mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスは1から4への4タンク向流方式とした。

【0236】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]

[タンク液]

[補充液]

水	800 mL	800 mL
蛍光増白剤 (FL-3)	4.0 g	8.0 g
残色低減剤 (SR-1)	3.0 g	5.5 g
トリイソプロパノールアミン	8.8 g	8.8 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	10.0 g	10.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	4.0 g	4.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.10 g	0.10 g
塩化カリウム	10.0 g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50 g	0.50 g
ジナトリウム-N,N-ビス (スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	8.5 g	14.0 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -メタンスルホンアミドエチル) アニリン・3/2 硫酸塩・モノハイドレート		

	7.0 g	19.0 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硫酸と KOH で調整)	10.25	12.6

【0237】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
チオ硫酸アンモニウム (750 g/L)	107 mL	214 mL
コハク酸	29.5 g	59.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸鉄 (III) アンモニウム	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	1.4 g	2.8 g
硝酸 (67%)	17.5 g	35.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整)	6.00	6.00

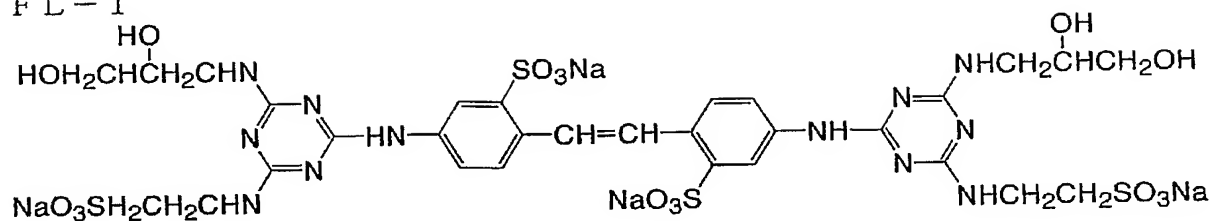
【0238】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水 (電導度 5 μ S/cm 以下)	1000 mL	1000 mL
pH (25℃)	6.5	6.5

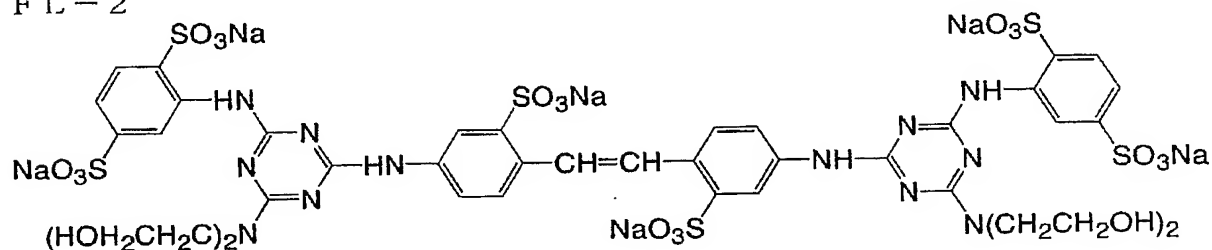
【0239】

【化 3 3】

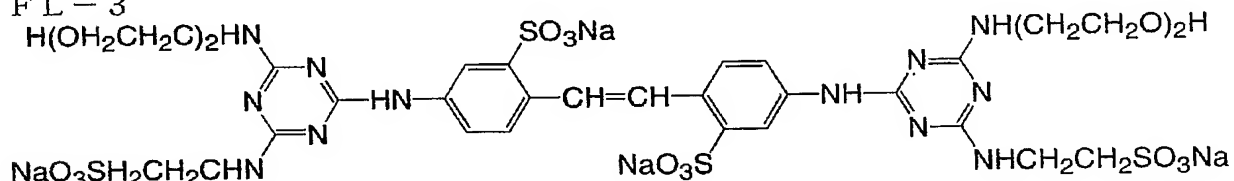
FL-1



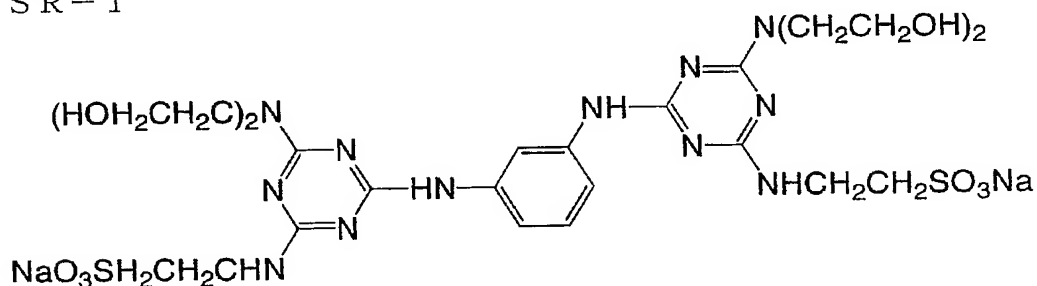
FL-2



FL-3



SR-1



【0240】

<露光ムラの評価>

X-rite濃度計（ステータスA-R, G, Bフィルター装備）で求めたR、G、B濃度が各々1.0になるような均一グレーサンプルを2Lサイズで連続して10枚出力し、露光ムラの判定を行った。このとき試料001を市販のフロンティア350（富士写真フイルム社製）を用い、同様な均一グレー条件となる様に露光し、処理した物を比較見本として用いた。目視により観察し、同等の場合は○、僅かに劣る水準が有る場合は△、劣る場合は×として表現した。

<筋ムラ評価>

露光せずに副走査ローラ対を通過させ、上記処理後の白色サンプルを各試料2Lサイズで連続100枚用意し、イエローの筋ムラが発生して頻度を観察した。

評価ランクは以下の通りである。

◎；全く見られない ○；僅かに見えるサンプルがある ×；筋状のムラが多く見られる
これら試験の結果を表3に示す。

【0241】

【表 3】

表 3

試料	副走査搬送速度 (mm/sec)	ハードローラ 使用の有無	生産性	露光ムラ	筋ムラ (イロ-)	備考
001	80	×	×	○	◎	比較例
002	80	×	×	○	◎	比較例
001	100	×	○	×	○	比較例
002	100	×	○	×	○	比較例
001	80	○	×	○	◎	比較例
002	80	○	×	○	◎	比較例
001	100	○	○	○	×	比較例
002	100	○	○	○	○	本発明
003	100	○	○	○	○	本発明
004	100	○	○	○	○	本発明
005	100	○	○	○	○	本発明
006	100	○	○	○	○	本発明
007	100	○	○	○	◎	本発明

生産性；時間当たりのプリント処理枚数を簡易的に表現した物。実施例 1 中の副搬送速度＝80mm/sec を基準とし、処理時間/1 枚の短縮に寄与した場合は○と表現する。

露光ムラ ○；タイプ同等 ×；ムラが観測される

筋ムラ ◎；全く見えない ○；僅かに見える水準がある ×；筋状のムラが多く見られる

【0242】

表 3 から本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料及び画像形成方法は、副走査搬送速度を上昇させても（生産性を向上）、露光ムラ、筋ムラの発生がほとんど認められず、欠陥の無い高品質なプリントが得られることが分かる。

【0243】

[実施例 2]

(青感層乳剤 B-1 の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、40℃にて硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムを pAg および pH を制御しつつ同時添加し、塩化銀含有率 99.8 モル%、臭化銀含有率 0.2 モル%の高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が 3%の時点から 92%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$ および $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ を添加した。更に、花王アトラス社製デモール N の 5%水溶液と硫酸マグネシウムの 20%水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合した。得られた乳剤粒子は、投影面積円直径 0.64 μm 、粒径分布の変動係数 0.07 の単分散立方体塩臭化銀粒子であった。

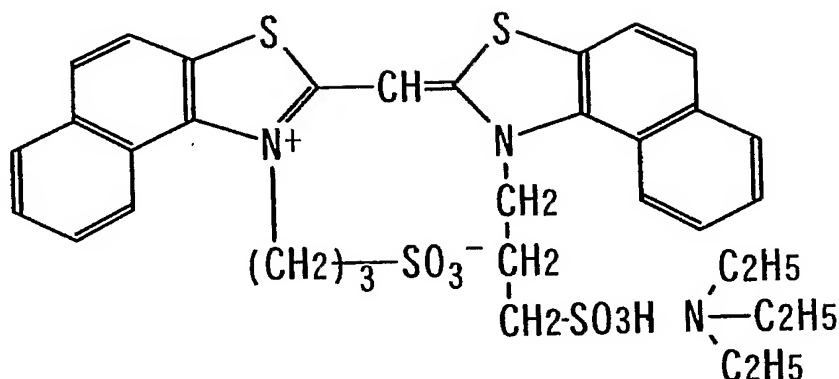
【0244】

得られた乳剤を溶解し、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、増感色素 Dye-2、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加し、60℃にて化学増感を行った。こうして得られた乳剤を乳剤 BH-11 とした。

【0245】

【化34】

増感色素 Dye-2



【0246】

乳剤BH-11とは、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加時間を、それぞれ変更した以外は同様にして、投影面積円直径0.50 μ m、粒径分布の変動係数0.07、塩化銀含有率99.8モル%、臭化銀含有率0.2モル%の単分散立方体乳剤である乳剤BL-11を調製した。乳剤BH-11と乳剤BL-11を銀量で1:1の比率で混合して青感層乳剤B-1を調製した。

【0247】

(青感層乳剤B-2の調製) 本発明

更に乳剤BH-11とは後熟時に添加した増感色素Dye-2の80モル%をS-38に変更したことのみ異なる乳剤をそれぞれ乳剤BH-22とした。

【0248】

更に乳剤BL-11とは後熟時に添加した増感色素Dye-2の80モル%をS-38に変更したことのみ異なる乳剤、乳剤BL-22を調整した。乳剤BH-22と乳剤BL-22を銀量で1:1の比率で混合して青感層乳剤B-2を調製した。

【0249】

(緑感層乳剤G-1の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、40℃にて硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムをpAgおよびpHを制御しつつ同時添加し、塩化銀含有率99.7モル%、臭化銀含有率0.3モル%の高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が3%の時点から92%の時点にかけて、K₂[IrCl₆]およびK₄[Fe(CN)₆]・3H₂Oを添加した。更に、花王アトラス社製デモールNの5%水溶液と硫酸マグネシウムの20%水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合した。得られた乳剤粒子は、投影面積円直径0.50 μ m、粒径分布の変動係数0.08の単分散立方体塩臭化銀粒子であった。

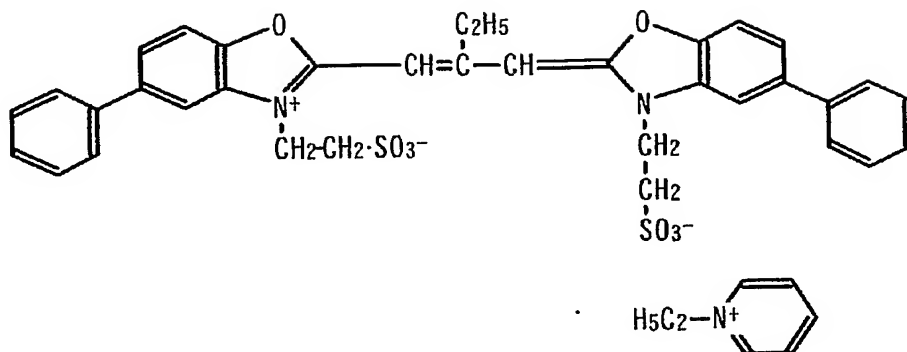
【0250】

得られた乳剤を溶解し、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、増感色素G-1を添加し、60℃にて化学増感を行った。こうして得られた乳剤を乳剤GH-11とした。

【0251】

【化35】

増感色素 G-1



【0252】

乳剤 GH-11 とは、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加時間を、それぞれ変更した以外は同様にして、投影面積円直径 0.45 μm 、粒径分布の変動係数 0.07、塩化銀含有率 99.7 モル%、臭化銀含有率 0.3 モル%の単分散立方体乳剤である乳剤 GL-11 を調製した。乳剤 GH-11 と乳剤 GL-11 を銀量で 1:1 の比率で混合して緑感層乳剤 G-1 を調製した。

【0253】

(赤感層用乳剤 R-1 の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、40℃にて硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムを pAg および pH を制御しつつ同時添加し、塩化銀含有率 99.8 モル%、臭化銀含有率 0.2 モル%の高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が 3% の時点から 92% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ および $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を添加した。更に、花王アトラス社製デモール N の 5% 水溶液と硫酸マグネシウムの 20% 水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合した。得られた乳剤粒子は、投影面積円直径 0.40 μm 、粒径分布の変動係数 0.08 の単分散立方体塩臭化銀粒子であった。

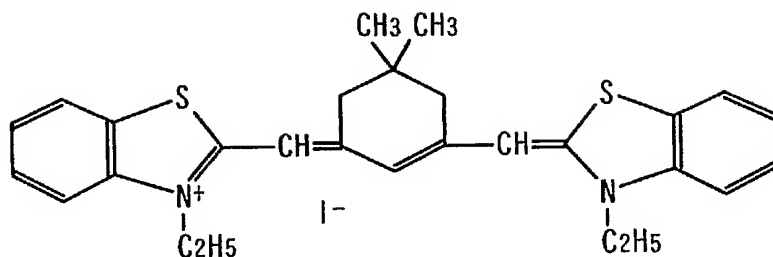
【0254】

得られた乳剤を溶解し、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、増感色素 R-1、増感色素 R-2、安定剤 S-1 を添加し、60℃にて化学増感を行った。こうして得られた乳剤を乳剤 RH-11 とした。

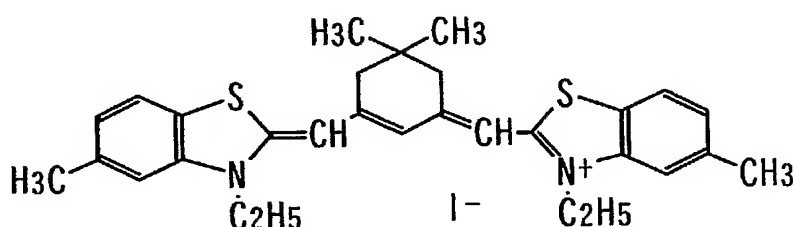
【0255】

【化 3 6】

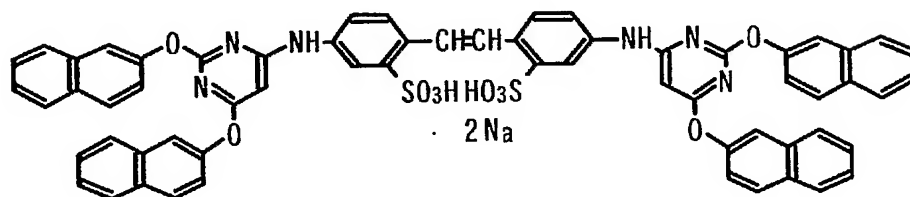
増感色素 R-1



増感色素 R-2



安定剤 S-1



【0256】

乳剤 RH-11 とは、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加時間を、それぞれ変更した以外は同様にして、投影面積円直径 0.35 μm 、粒径分布の変動係数 0.07、塩化銀含有率 99.7 モル%、臭化銀含有率 0.3 モル% の単分散立方体乳剤である乳剤 RL-11 を調製した。乳剤 RH-11 と乳剤 RL-11 を銀量で 1:1 の比率で混合して赤感層乳剤 R-1 を調製した。

【0257】

(試料 101 の作製)

坪量 180 g/m² の紙パルプの乳剤層塗布面に、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを 15 質量% の含有量で分散して含む高密度溶融ポリエチレンをラミネートし、裏面には高密度ポリエチレンをラミネートした反射支持体をコロナ放電処理し、ゼラチン下塗層を設けた後、下記の各写真構成層を塗設して、ハロゲン化銀カラー写真感光材料である試料 101 を作製した。尚、表中に記載のハロゲン化銀乳剤は、銀に換算した値で示した。

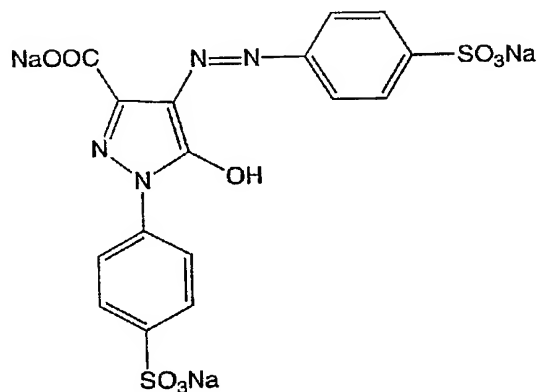
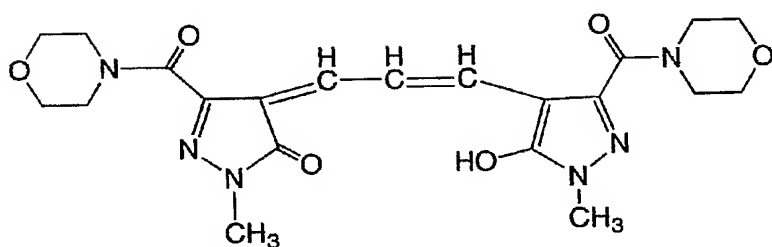
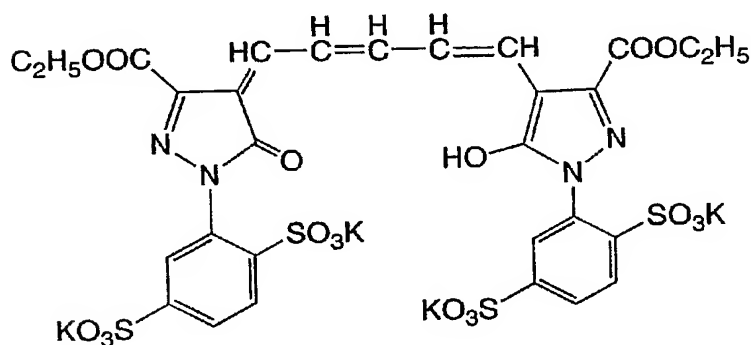
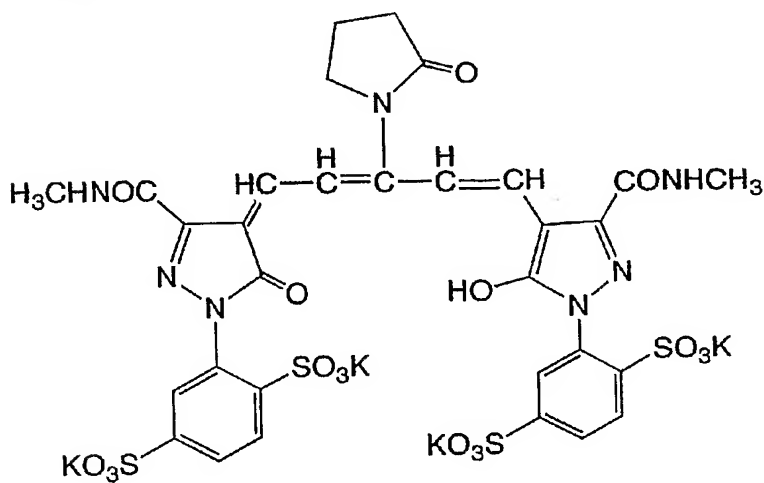
【0258】

なお、第二層、第四層、および第七層には硬膜剤としてテトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタンおよび 2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウムを添加した。また、各層には、表面張力調整用の塗布助剤として、界面活性剤スルホ琥珀酸ジ(2-エチルヘキシル)・ナトリウムおよびスルホ琥珀酸ジ(2,2,3,3,4,

4, 5, 5, -オクタフルオロペンチル)・ナトリウムを添加した。また、各層にA b-1、A b-2、A b-3及びA b-4をそれぞれ全量が 14.0 mg/m^2 、 62.0 mg/m^2 、 5.0 mg/m^2 及び 10.0 mg/m^2 となるように添加した。更に、イラジエーション防止のために、以下の染料(カッコ内は塗布量を表す)を添加した。

【0259】

【化37】

(2 mg/m²)(3 mg/m²)(25 mg/m²)(3 mg/m²)

【0260】

第一層 (青感層)

ゼラチン	1. 10
乳剤 (BH-1 と BL-1 の 5 : 5 混合物 (銀モル比))	0. 24
イエローカプラー (Y-1)	0. 45
色像安定剤 (ST-1)	0. 05
色像安定剤 (ST-2)	0. 05
色像安定剤 (ST-5)	0. 10
2, 5-ジ- <i>t</i> -オクチルヒドロキノン	0. 005
P- <i>t</i> -オクチルフェノール	0. 08
ポリ (<i>t</i> -ブチルアクリルアミド)	0. 04
ジノニルフタレート	0. 05
ジブチルフタレート	0. 15

【0261】

第二層 (中間層)

ゼラチン	1. 20
2, 5-ジ- <i>t</i> -オクチルヒドロキノン	0. 02
2, 5-ジ- <i>s e c</i> -ドデシルヒドロキノン	0. 03
2, 5-ジ- <i>s e c</i> -テトラデシルヒドロキノン	0. 06
2- <i>s e c</i> -ドデシル-5- <i>s e c</i> -テトラデシルヒドロキノン	0. 03
2, 5-ジ [(1, 1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニル) ブチル] ハイドロキノン	0. 03
ジ- <i>i</i> -デシルフタレート	0. 04
ジブチルフタレート	0. 02

【0262】

第三層 (緑感層)

ゼラチン	1. 30
乳剤 (G-1)	0. 12
マゼンタカプラー (M-1)	0. 20
色像安定剤 (ST-3)	0. 10
色像安定剤 (ST-4)	0. 02
ジ- <i>i</i> -デシルフタレート	0. 10
ジブチルフタレート	0. 10

【0263】

第四層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0. 94
紫外線吸収剤 (UV-1)	0. 17
紫外線吸収剤 (UV-2)	0. 27
2, 5-ジ [(1, 1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニル) ブチル] ハイドロキノン	0. 06

【0264】

第五層 (赤感層)

ゼラチン	1. 00
乳剤 (R-1)	0. 17
シアンカプラー (C-1)	0. 22
シアンカプラー (C-2)	0. 06
色像安定剤 (ST-1)	0. 06

2, 5-ジ-tert-オクチルヒドロキノン	0. 003
ジブチルフタレート	0. 10
ジオクチルフタレート	0. 20

【0265】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0. 40
紫外線吸収剤 (UV-1)	0. 07
紫外線吸収剤 (UV-2)	0. 12

2, 5-ジ [(1, 1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニル) ブチル] ハイド
ロキノン

0. 02

【0266】

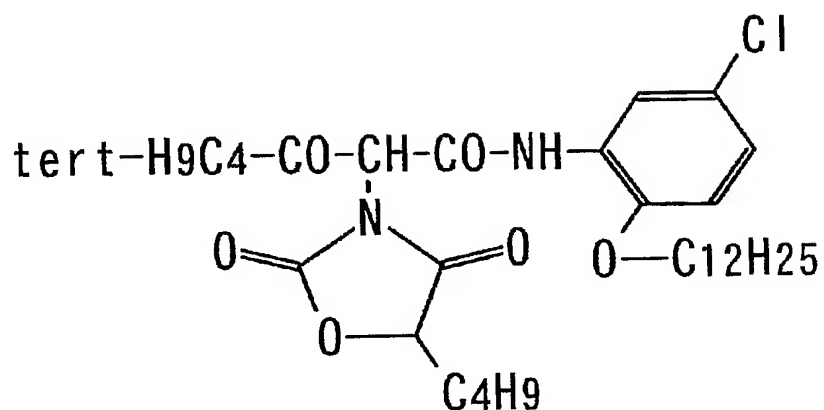
第七層 (保護層)

ゼラチン	0. 70
ジ- <i>i</i> -デシルフタレート	0. 002
ジブチルフタレート	0. 002
二酸化珪素	0. 003

【0267】

【化38】

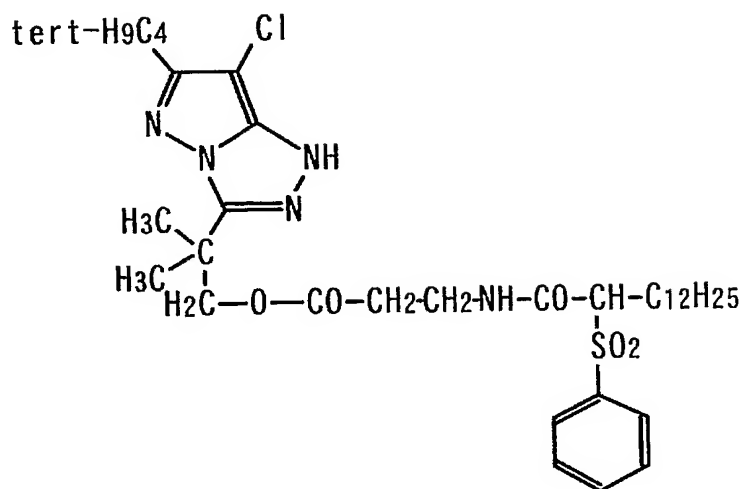
Y-1



【0268】

【化 39】

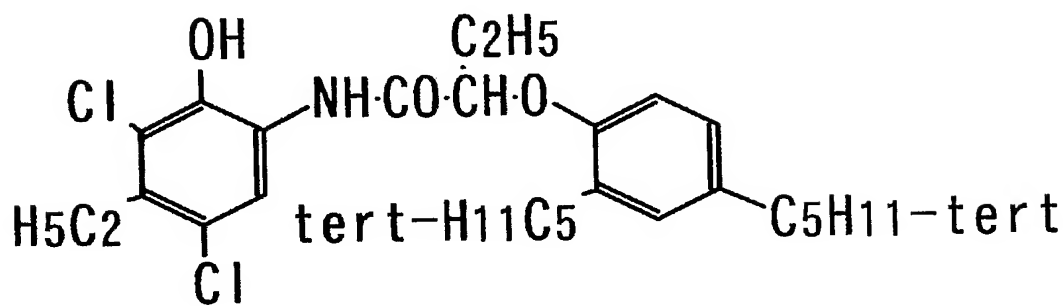
M-1



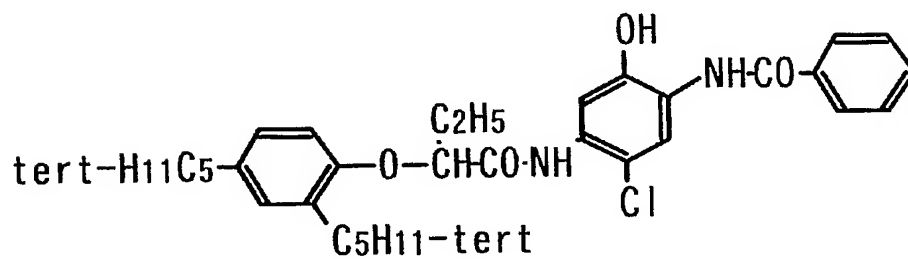
【0269】

【化 40】

C-1



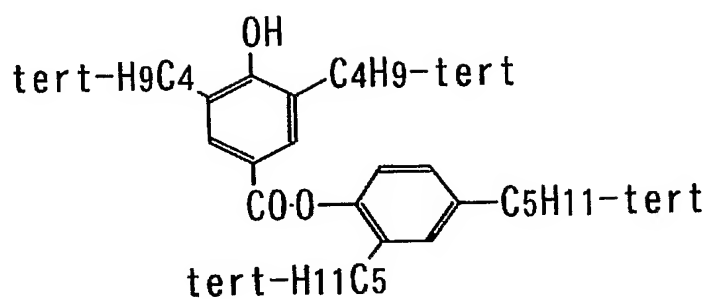
C-2



【0270】

【化 4 1】

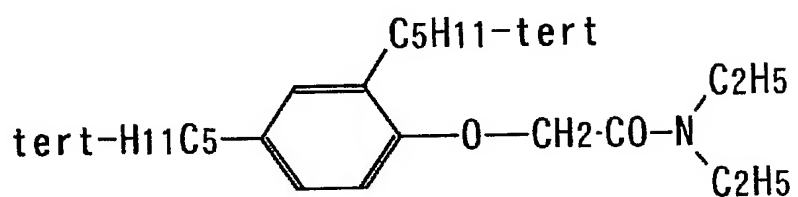
ST-1



【0 2 7 1】

【化 4 2】

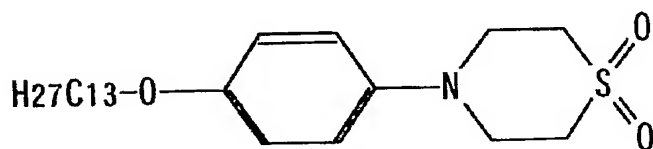
ST-2



【0 2 7 2】

【化 4 3】

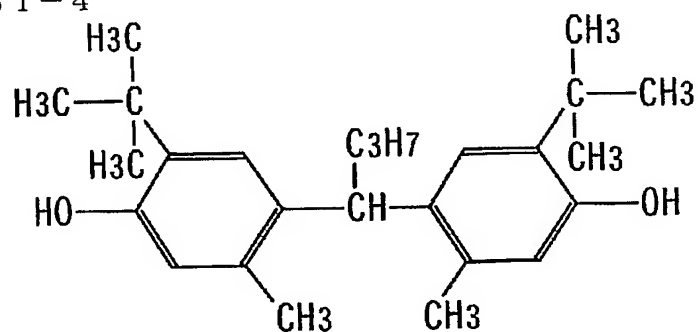
ST-3



【0 2 7 3】

【化 4 4】

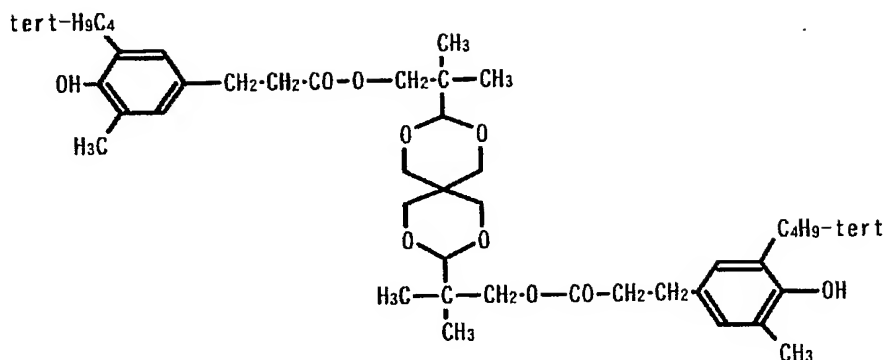
ST-4



【0 2 7 4】

【化 4 5】

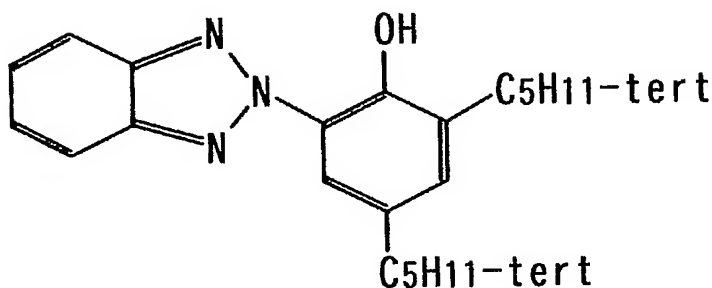
ST-5



【0 2 7 5】

【化 4 6】

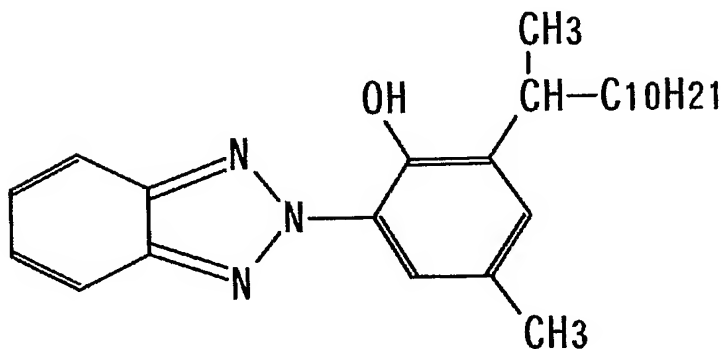
UV-1



【0 2 7 6】

【化 4 7】

UV-2



【0 2 7 7】

以上のようにして作成した試料、試料 101 に対し、青色感光性乳剤層のハロゲン化銀乳剤を B-2 に変更したことのみに異なる試料 102 を作成した。

【0 2 7 8】

上記の各試料を 127 mm 幅のロール状に加工し、ロール状のまま 35℃ 55% RH 14 日間保管した加工品を、実施例 1 と同様に同条件で露光テストおよび搬送テストを実施した。

現像処理は、上記の試料 102 を用いて、下記の処理工程にて発色現像補充液の容量が

出証特 2005-3018249

発色現像タンク容量の2倍となるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。このランニング処理液を用いて、各感光材料を、下記処理工程で処理した。

【0279】

処理工程	温度	時間	補充量*
発色現像	45.0℃	27秒	35mL
漂白定着	40.0℃	27秒	30mL
リンス1	45.0℃	7秒	—
リンス2	45.0℃	7秒	—
リンス3 **	45.0℃	5秒	—
リンス4	45.0℃	8秒	121mL
乾燥	80℃	24秒	

(注)

* 感光材料1m²あたりの補充量

** 富士写真フイルム（株）製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス3に装着し、リンス3からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール（RC50D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンス4に供給し、濃縮液はリンス3に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50～300mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスは1から4への4タンク向流方式とした。

【0280】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800mL	800mL
蛍光増白剤（FL-1）	2.2g	5.1g
蛍光増白剤（FL-2）	0.35g	1.75g
トリイソプロパノールアミン	8.8g	8.8g
ポリエチレングリコール平均分子量300	10.0g	10.0g
エチレンジアミン4酢酸	4.0g	4.0g
亜硫酸ナトリウム	0.10g	0.20g
塩化カリウム	10.0g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50g	0.50g
ジナトリウム-N,N-ビス（スルホナートエチル）ヒドロキシルアミン	8.5g	14.0g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-（β-メタンスルホンアミドエチル）アニリン・3/2硫酸塩・モノハイドレート	4.8g	14.0g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH（25℃、硫酸とKOHで調整）	10.15	12.40

【0281】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800mL	800mL
チオ硫酸アンモニウム（750g/L）	107mL	214mL
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3g	16.5g
エチレンジアミン4酢酸鉄（III）アンモニウム	47.0g	94.0g
エチレンジアミン4酢酸	1.4g	2.8g
硝酸（67%）	16.5g	33.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
メタ亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g

水を加えて全量 1000 mL 1000 mL
 pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整) 6.5 6.5
【0282】
 [リンス液] [タンク液] [補充液]
 塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0.02 g 0.02 g
 脱イオン水 (電導度 5 μ S/cm 以下) 1000 mL 1000 mL
 pH (25℃) 6.5 6.5

【0283】

表4から本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料及び画像形成方法は、副走査搬送速度を上昇させても、露光ムラ、筋ムラの発生がほとんど認められず。欠陥の無い高品質なプリントが得られることが分かる

【0284】**【表4】**

表4

試料	副走査搬送速度 (mm/sec)	ハードローラ 使用の有無	生産性	露光ムラ	筋ムラ (ピン)	備考
101	80	×	×	○	◎	比較例
102	80	×	×	○	◎	比較例
101	100	×	○	×	○	比較例
102	100	×	○	×	○	比較例
101	80	○	×	○	○	比較例
102	80	○	×	○	◎	比較例
101	100	○	○	○	×	比較例
102	100	○	○	○	◎	本発明

生産性; 時間当たりのプリント処理枚数を簡易的に表現した物。実施例2中の副搬送速度=80mm/secを基準とし、処理時間/1枚の短縮に寄与した場合は○と表現する。

露光ムラ ○; タイプ同等 ×; ムラが観測される

筋ムラ ◎; 全く見えない ○; 僅かに見える水準がある ×; 筋状のムラが多く見られる

【0285】**【実施例3】**

実施例1で作製した試料に以下の露光装置でグレーの均一露光を与え、実施例1と同様に筋ムラの評価を行った。光源としては、実施例1の光源とは約470nmの青色レーザーの代わりに、波長約440nmの青色半導体レーザー(2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学(株)発表)を用いたことのみ異なる光源を用いた。この場合も、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法は、副走査搬送速度が高いにもかかわらず、筋ムラの発生がなく、欠陥の無い高品質なプリントが得られることが分かった。

【図面の簡単な説明】**【0286】**

【図1】 本発明の画像形成装置を示す概略図である。

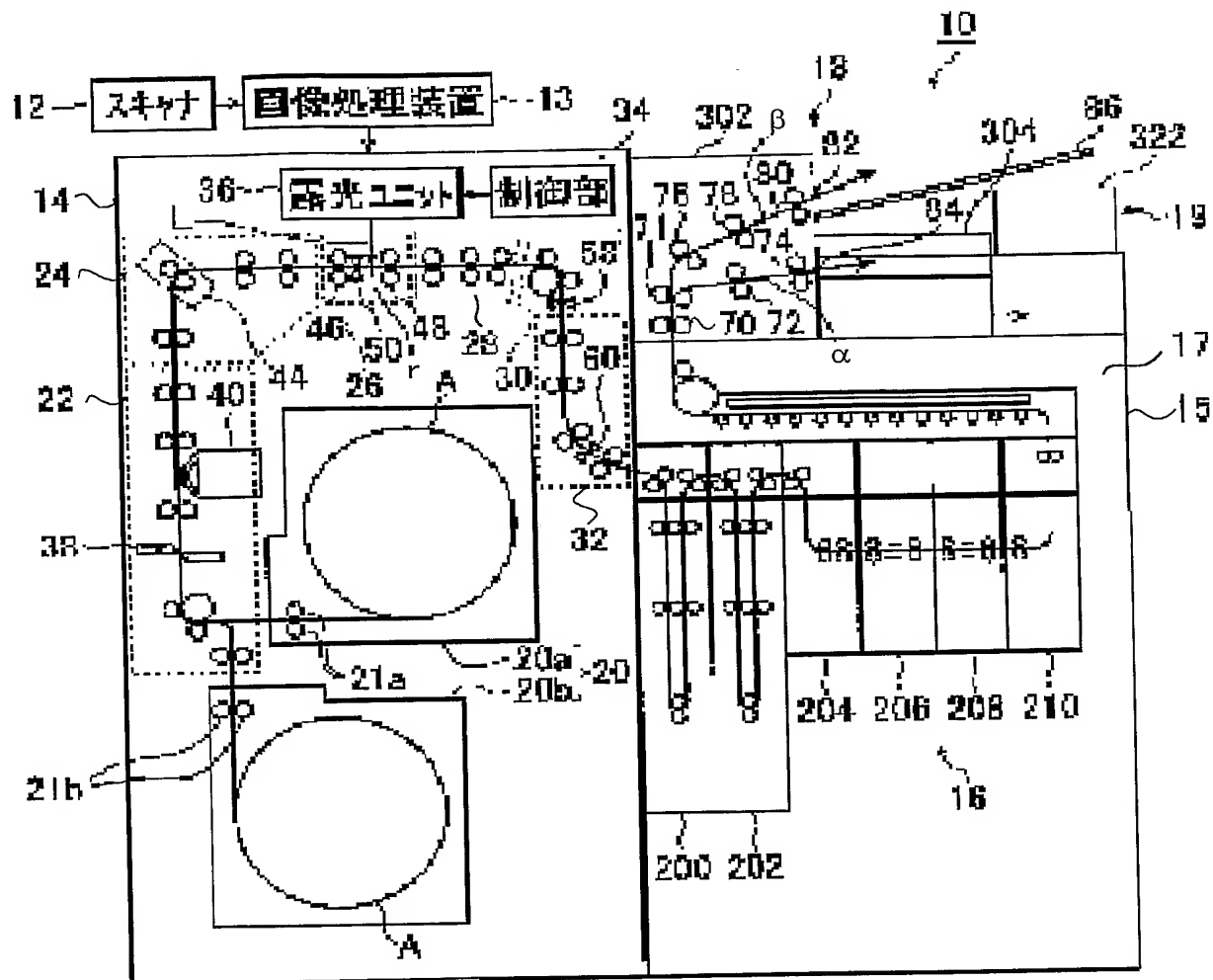
【符号の説明】**【0287】**

- 10 画像形成装置
- 12 スキャナー
- 13 画像処理装置
- 14 プリンター
- 15 プロセッサ
- 16 現像処理部

1 7 乾燥処理部
1 8 振戻部
1 9 ソータ
2 0 供給部
2 0 a マガジン
2 0 b マガジン
2 1 a 引出ローラ対
2 1 b 引出ローラ対
2 2 裏印字部
2 4 レジスト部
2 6 露光部
2 8 副走査受部
3 0 振分部
3 2 搬出部
3 4 制御部
3 6 露光ユニット
4 0 裏印字ヘッド
4 4 レジスト用ローラ対
4 6 副走査ローラ対
4 8 副走査ローラ対
5 0 位置検出センサ
5 8 位置検出センサ
6 0 搬送ローラ
7 0 搬送ローラ
7 1 搬送ローラ
7 2 搬送ローラ
7 4 搬送ローラ
7 6 搬送ローラ
7 8 搬送ローラ
8 0 搬送ローラ
8 2 出口
8 4 出口
8 6 集積トレイ
2 0 0 現像槽
2 0 2 定着漂白槽
2 0 4 第 1 水洗槽
2 0 6 第 2 水洗槽
2 0 8 第 3 水洗槽
2 1 0 第 4 水洗槽
3 0 2 搬送ユニット
3 0 4 振戻ユニット
3 2 2 トレイ
A 感光材料
r 露光位置
L 光ビーム
 α 搬送経路
 β 搬送経路

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

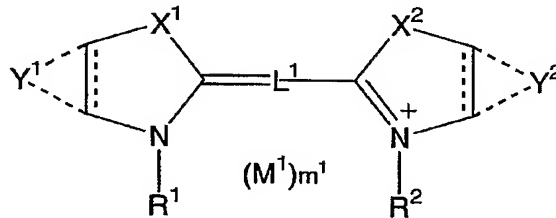
【要約】

【課題】 高画質で迅速かつ生産性の高い画像形成が可能なハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法、特にカラープリントに適したハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法を提供する。特に、短時間で大量のプリントを作成することができ、かつプリントの欠陥の少ない高品質プリントが可能なハロゲン化銀写真カラー感光材料および画像形成方法を提供する。

【解決手段】 像露光用搬送ローラにハードローラを用い、副走査搬送速度が90mm/sec以上で、水平搬送時に該走査露光が行われた後、発色現像を開始する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が支持体に、それぞれ少なくとも一層のイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン色素形成赤感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該青感光性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子が塩化銀含有率90モル%以上で、下記一般式(I)で表される少なくとも一種の色素によって分光増感されているハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

一般式(I)



【選択図】 なし

特願 2004-087745

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏名

富士写真フイルム株式会社